

明 細 書

ホスファゼン化合物、及び感光性樹脂組成物並びにその利用 技術分野

[0001] 本発明は、ホスファゼン化合物、及び感光性樹脂組成物並びにその利用に関するものである。より詳しくは、フェノキシホスファゼン化合物および／または架橋フェノキシホスファゼン化合物と、不飽和二重結合を有するエポキシ化合物および／またはイソシアネート化合物とを反応させることによって得られるホスファゼン化合物、及び、水系現像が可能で、良好なパターン形状が得られ、さらに製造工程の簡略化が可能な感光性樹脂組成物、特に、フェノール性水酸基を有するホスファゼン系難燃剤を用いた、硬化後の樹脂フィルムの難燃性に優れる感光性樹脂組成物、並びにその利用に関するものである。

背景技術

[0002] 近年の電子機器の高機能化、高性能化、小型化、軽量化に伴い、これら電子機器に用いられる電子部品に対しても、さらなる小型化、軽量化、軽薄化が要求されている。そのため、プリント配線板上での半導体素子等の高密度実装や、配線の微細化、プリント配線板の多層化等を行うことにより、電子部品の小型化や軽量化、高機能化や高性能化を図っている。配線の微細化に対応するためには、配線を保護するためにより高い電気絶縁性を有する絶縁材料を必要としている。また、電子部品を実装する配線板に関しては、通常のリジッドプリント配線板に比べて可撓性のあるフレキシブルプリント配線板(FPC)が、従来にも増して注目され、需要も急激に増大している。また、樹脂はその優れた成形加工性、機械的特性、電気的特性や外観等の特徴から、電気製品や自動車等各種の製品の材料として使用されている。

[0003] ところで、上記プリント配線板を作製する際には、種々の用途で感光性材料が用いられる。すなわち、プリント配線板の基板上へのパターン化された回路(パターン回路)の形成や、プリント配線板表面やパターン回路を保護するための保護層の形成、多層プリント配線板の層間絶縁層の形成等に、感光性材料が使用されている。このような用途に用いられる感光性材料としては、液状の感光性材料や、フィルム状の感光

性材料がある。このうち、フィルム状の感光性材料は、液状の感光性材料に比べて、膜厚の均一性や作業性に優れているといった利点を備えている。そのため、パターン回路の形成に用いるパターン回路用レジストフィルム、上記保護層の形成に用いる感光性カバーレイフィルム、上記層間絶縁層の形成に用いる感光性ドライフィルムレジスト等、その用途に応じて、種々のフィルム状感光性材料が用いられている。

[0004] 例えば、FPCの表面には、導体面を保護する目的でカバーレイフィルムと呼ばれる高分子フィルムが貼り合わされている。このカバーレイフィルムをFPCの表面に接着する方法としては、所定の形状に加工され、片面に接着剤の付いたカバーレイフィルムをFPCの表面に重ね、位置合わせをした後、プレス等で熱圧着する方法が一般的である。しかしながら、ここで用いられる接着剤は、エポキシ系接着剤やアクリル系接着剤等が主流であり、これらの接着剤は、半田耐熱性が低い、高温時の接着強度が弱い、可撓性が乏しい等の理由により、カバーレイフィルムとして、例えばポリイミドフィルムを用いた場合に、その性能を十分に活かすことができなかった。

[0005] また、従来のエポキシ系接着剤やアクリル系接着剤を使用して、カバーレイフィルムをFPCに貼り合わせる場合、貼り合わせる前のカバーレイフィルムに、FPCの回路の端子部や部品との接合部と一致する穴や窓を開ける加工をしておく必要があった。しかしながら、薄いカバーレイフィルムに穴等を開けるのは困難なばかりか、カバーレイフィルムの穴等と、FPCの回路の端子部や部品の接合部とを合わせる位置合わせは、ほとんど手作業で行う必要があるため、作業性および位置精度が悪く、またコストもかかるものであった。

[0006] これらの作業性や位置精度を改善するために、感光性組成物を導体面に塗布して保護層を形成する方法の開発や、感光性カバーレイフィルム(感光性ドライフィルムレジストをカバーレイフィルムとして用いたもの)の開発がなされ、作業性および位置精度は向上した。

[0007] ところが、上記の感光性カバーレイフィルムには、アクリル系の樹脂が用いられているため、耐熱温度やフィルムの脆性が十分ではなく、また難燃性が全くないものであった。すなわち、上記感光性カバーレイフィルムや感光性ドライフィルムレジスト(以下、両者を感光性ドライフィルムレジストと総称する)としては、現在アクリル系やエポキ

シ系の感光性ドライフィルムレジストが上市されているのみであり、硬化後のフィルムの耐熱性、耐薬品性、耐屈曲性および難燃性に劣るという問題がある。このように、樹脂は金属材料や無機材料に比べ燃焼しやすいという欠点があるため、難燃性の向上が課題とされている。

[0008] 難燃性を実現する一般的な方法として、ハロゲン含有の化合物を混合する方法がある。例えば、臭素系難燃剤を含む感光性樹脂組成物を硬化して作製された感光性ドライフィルムレジストがある(例えば、特許文献1参照)。しかしながら、上記特許文献1に記載されている感光性ドライフィルムレジストは、臭素系難燃剤を含んでおり、ハロゲンを含む難燃剤は環境に悪い影響を与える虞がある。また、ハロゲンを含む難燃剤は、環境への負荷が大きいことにより、非ハロゲン系(ハロゲンフリー)への取り組みが世界的な潮流となっている。このため、臭素系難燃剤に替えて、ハロゲンフリーの難燃剤の検討が進められている(例えば、特許文献2、3、4参照)。ハロゲンフリーの難燃剤としては、窒素系、リン系、無機系化合物や、リン酸エステル・赤燐・金属酸化物の水和物等が知られている。しかしながら、リン酸エステル・赤燐は加水分解して、リン酸を発生する可能性があり、電気信頼性の低下を発現しやすい。金属酸化物は、光を散乱・吸収するため感光性樹脂として用いることが困難である。

[0009] また、近年、シリコーン化合物を添加した樹脂を用いた難燃剤が検討されている(例えば、特許文献5参照)。また、難燃剤としてホスファゼン化合物が検討されており、高い難燃性付与効果を発現することが知られている(例えば、特許文献6参照)。中でも、樹脂に難燃性を付与するために、樹脂にホスファゼン系化合物を配合することが知られている(例えば、特許文献7参照)。特許文献7にはポリカーボネート樹脂等にホスファゼン系化合物を配合した難燃性樹脂組成物が開示されている。ホスファゼン系化合物は、難燃性を向上させる効果に優れ、ハロゲンフリーの難燃剤であることから環境に与える負荷が少ないという利点を有している。

[0010] さらに、従来、低温度かつ短時間で接着可能であり、耐熱性に優れたポリイミド系の樹脂材料が提案されている(例えば、特許文献8参照)。また、上記FPCの製造等に好適に用いることのできるポリイミド系接着材料として、感光性を有するものも提案されている(例えば、特許文献9参照)。柔軟性と耐熱性とを併せて有する積層体も開

示されている(例えば、特許文献10参照)。ところで、上記配線基板に用いられる樹脂材料には、難燃性も求められることは前述したが、難燃性を向上させた各種樹脂材料も種々提案されている(例えば、特許文献11)。中でも、リン系の化合物を含む樹脂材料がより好ましく用いられる。これは、環境に負荷を与える物質の使用をできる限り避けるためである。

[0011] 〔特許文献1〕

特開2001-335619(2001年12月4日公開)

〔特許文献2〕

特開2002-235001(特開2002年8月23日公開)

〔特許文献3〕

特開2001-19930(2001年1月23日公開)

〔特許文献4〕

特開2001-49090(2001年2月20日公開)

〔特許文献5〕

特開2001-40219(2001年2月13日公開)

〔特許文献6〕

特開2001-40149(2001年2月13日公開)

〔特許文献7〕

特開平11-181268(1999年7月6日公開)

〔特許文献8〕

特開平7-242820(1995年9月19日公開)

〔特許文献9〕

特開平6-27667(1994年2月4日公開)

〔特許文献10〕

特開平10-733(1998年1月6日公開)

〔特許文献11〕

特開2001-335703(2001年12月4日公開)

しかしながら、ハロゲンフリーの難燃剤として窒素系、リン系、無機系化合物を用い

た場合、一般に窒素系化合物は樹脂の硬化性への影響があり、リン系化合物は耐湿性低下などの影響があるため、実用が困難な状況である。したがって、電気絶縁性や耐加水分解性などが要求される感光性ドライフィルムレジストに使用できる難燃材料の選択の幅が限られている。

- [0012] また、シリコン化合物を添加した樹脂を難燃剤として使用する場合であっても、難燃効果を発揮できる樹脂の種類が非常に限られている。さらにシリコン化合物を単独で添加した難燃剤は、大きな難燃効果を持つものが極めて少なく、比較的効果が認められたものであっても厳しい難燃基準を満たすためにはシリコン化合物を多量に添加する必要がある。その結果、樹脂の他の必要特性に悪影響が生じ、コスト的にも不利であるため実用的ではない。
- [0013] また、難燃剤としてホスファゼン化合物を使用する場合であっても、上記従来のホスファゼン系化合物が混合された樹脂をカバーレイフィルム等に用いた場合には、ホスファゼン系化合物が表面に析出(ブリードまたはジューシング)してしまい、樹脂の物性が低下してしまうという問題点を有している。例えば、従来から存在するプロボキシ化ホスファゼンなどは液状であるため、高温で処理を行った後に硬化させた感光性ドライフィルムレジストの接着性が大幅に低下するという問題がある。
- [0014] また、樹脂は、電気・電子部品に使用される樹脂製部品として用いられており、この樹脂製部品を実装するプリント配線板には、環境問題の観点から、鉛を含有しない半田(鉛フリー半田)が実用化されている。鉛フリー半田を使用した場合には、リフロー温度が上昇(250℃～260℃)するため、樹脂製部品には十分な耐熱性が要求される。しかしながら、上記従来のホスファゼン系化合物を難燃剤として混合した樹脂を用いた場合には、かかる高温域においては、ホスファゼン系化合物が揮散・消失してしまうという問題点を有しており、一層優れた樹脂への残存性を有する難燃剤が求められている。
- [0015] また、紫外線等のエネルギー線が照射されることにより硬化する光硬化性樹脂は、従来の熱硬化性樹脂に代わって、コーティング材料分野、電気・電子材料分野を中心に広範な用途で実用化されている。光硬化性樹脂に難燃性を付与する化合物としては、ハロゲンを有するアクリル系化合物や、加水分解を起こしやすいリン酸エステ

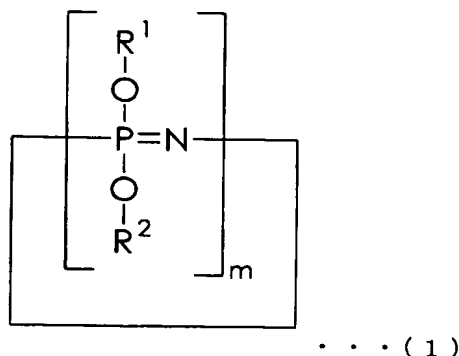
ル系化合物等の二重結合を有する化合物が知られている。しかしながら、これらの化合物は、環境への負荷が大きいという問題点や、加水分解耐性が低いという問題点を有している。

- [0016] 本発明は、上記課題に鑑みてなされたものであって、その目的は、ハロゲン系難燃剤を用いることなく、水系現像が可能で、良好なパターン形状が得られ、耐熱性、加水分解耐性、加工性(溶媒可溶性も含む)、接着性等の諸物性と、感光性、難燃性および十分な機械強度とを両立させることが可能であり、電子機器における電子部品の小型化、軽量化に十分に対応できる配線基板の製造に好適に用いることができるホスファゼン化合物と、該ホスファゼン化合物を用いてなる感光性樹脂組成物と、その代表的な利用方法とを提供することにある。

発明の開示

- [0017] 本発明者は、上記課題に鑑み鋭意検討した結果、特定の(A-1)フェノキシホスファゼン化合物および/または(A-2)架橋フェノキシホスファゼン化合物と、特定の(B)エポキシ化合物および/または(C)イソシアネート化合物とを反応させて得られるホスファゼン系化合物が、樹脂組成物の難燃剤として好適であり、特に、感光性樹脂組成物の難燃剤として利用した場合、難燃性、感光性、その他の諸物性とのバランスを優れたものとできることを見出し、本発明を完成するに至った。
- [0018] すなわち、本発明に係るホスファゼン化合物は、フェノール性水酸基を有する(A-1)フェノキシホスファゼン化合物、および/または、当該(A-1)フェノキシホスファゼン化合物を架橋してなり、フェノール性水酸基を少なくとも1つ有する(A-2)架橋フェノキシホスファゼン化合物と、不飽和二重結合を有する(B)エポキシ化合物、および/または、(C)イソシアネート化合物とを反応させることによって得られ、分子内に不飽和二重結合を有することを特徴としている。
- [0019] 上記ホスファゼン化合物においては、上記(A-1)フェノキシホスファゼン化合物は、次に示す一般式(1)

[0020] [化1]

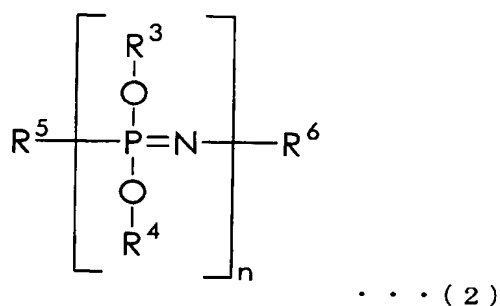


(ただし、式中mは3～25の整数を示し、 R^1 および R^2 はフェニル基またはヒドロキシフェニル基を示し、かつ、1分子中に少なくとも1個以上のヒドロキシフェニル基を含む。)

で表される(A-11)環状フェノキシホスファゼン化合物であることが好ましい。

[0021] また、上記ホスファゼン化合物においては、上記(A-1)フェノキシホスファゼン化合物は、次に示す一般式(2)

[0022] [化2]



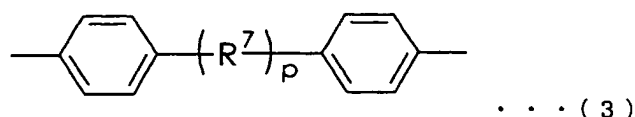
(ただし、式中nは3～10000の整数を表し、 R^3 および R^4 はフェニル基またはヒドロキシフェニル基を示し、かつ、1分子中に少なくとも1個以上のヒドロキシフェニル基を含み、 R^5 は $-N=P(OC_6H_5)_3$ 、 $-N=P(OC_6H_5)_2(OC_6H_4OH)$ 、 $-N=P(OC_6H_5)(OC_6H_4OH)_2$ 、 $-N=P(OC_6H_4OH)_3$ 、 $-N=P(O)OC_6H_5$ 、または $-N=P(O)(OC_6H_4OH)$ を示し、 R^6 は $-P(OC_6H_5)_4$ 、 $-P(OC_6H_5)_3(OC_6H_4OH)$ 、 $-P(OC_6H_5)_2(OC_6H_4OH)_2$ 、 $-P(OC_6H_5)(OC_6H_4OH)_3$ 、または $-P(OC_6H_4OH)_4$ を示す。

$\text{OC}_6\text{H}_5)(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH})_3$ 、 $-\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH})_4$ 、 $-\text{P}(\text{O})(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$ 、 $-\text{P}(\text{O})(\text{OC}_6\text{H}_5)(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH})$ 、または $-\text{P}(\text{O})(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH})_2$ を示す。)

で表される(A-12)鎖状フェノキシホスファゼン化合物であることが好ましい。

[0023] さらに、上記ホスファゼン化合物においては、上記(A-2)架橋フェノキシホスファゼン化合物は、*o*-フェニレン基、*m*-フェニレン基、*p*-フェニレン基または次に示す一般式(3)

[0024] [化3]



(ただし、式中 R^7 は $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{S}-$ または $-\text{O}-$ を示し、 p は0または1を示す。)

で表されるビスフェニレン基のうち、少なくとも何れか一つを含むフェニレン系架橋基により、上記(A-1)フェノキシホスファゼン化合物を架橋してなっていることが好ましい。

[0025] 上記(A-2)架橋フェノキシホスファゼン化合物においては、上記フェノキシホスファゼン化合物として(A-11)環状フェノキシホスファゼン化合物、および/または(A-12)鎖状フェノキシホスファゼン化合物が用いられるとともに、上記フェニレン系架橋基が、上記(A-1)フェノキシホスファゼン化合物のフェニル基およびヒドロキシフェニル基が脱離した2個の酸素原子間に介在し、かつ、当該架橋フェノキシホスファゼン化合物のフェニル基およびヒドロキシフェニル基の含有割合が、上記フェノキシホスファゼン化合物中のフェニル基およびヒドロキシフェニル基の総数を基準として50〜99.9%の範囲内となっている、フェノール性水酸基を少なくとも1つ有する(A-3)フェニレン系架橋フェノキシホスファゼン化合物であることがより好ましい。

[0026] 本発明に係る感光性樹脂組成物は、上記の何れかに記載のホスファゼン化合物と、有機溶媒に可溶性を示す(D)可溶性ポリイミド樹脂とを少なくとも含むことを特徴としている。上記感光性樹脂組成物においては、(E-1)光反応開始剤をさらに含むこ

とが好ましい。また、本発明に係る感光性樹脂組成物は、上記の何れかに記載のホスファゼン化合物と、(E-1) 光反応開始剤とを少なくとも含むことを特徴としている。上記感光性樹脂組成物においては、(E-2) 炭素間二重結合を有する化合物をさらに含むことが好ましい。

- [0027] さらに、上記(D) 可溶性ポリイミド樹脂は、ジオキソラン、ジオキサン、テトラヒドロフラン、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドンから選択される少なくとも1種の有機溶媒に、室温〜100℃の温度範囲において1重量%以上溶解することが好ましい。
- [0028] 本発明に係る感光性樹脂組成物の用途としては、特に限定されるものではないが、例えば、上記感光性樹脂組成物を用いて形成されてなる感光性樹脂フィルムを挙げることができる。この感光性樹脂フィルムは、プリント配線板用接着剤シート、感光性カバーレイフィルム、プリント配線板用絶縁性回路保護膜、またはプリント配線板用基板として用いることができる。
- [0029] 上記のように、本発明に係るホスファゼン化合物は、フェノール性水酸基を有する(A-1) フェノキシホスファゼン化合物、および／または、当該(A-1) フェノキシホスファゼン化合物を架橋してなる(A-2) 架橋フェノキシホスファゼン化合物と、不飽和二重結合を有する(B) エポキシ化合物、および／または、(C) イソシアネート化合物とを反応させることによって得られるホスファゼン化合物であって、分子内に不飽和二重結合を有する構成である。
- [0030] また、上記のように、本発明に係る感光性樹脂組成物は、上記のホスファゼン化合物と、有機溶媒に可溶性を示す(D) 可溶性ポリイミド樹脂とを少なくとも含む構成である。または、上記のホスファゼン化合物と、(E-1) 光反応開始剤とを少なくとも含む構成である。
- [0031] それゆえ上記構成のホスファゼン化合物および該ホスファゼン化合物を含有する感光性樹脂組成物は、耐熱性・誘電特性・難燃性に優れるだけでなく、従来の熱可塑性ポリイミド樹脂系の接着材料よりも低温で接着することが可能となるため、加工性にも優れる。しかも、特定のポリイミド樹脂を用いているため、従来のポリイミド／エポキシ樹脂混合系接着剤に比べて、加工性、耐熱性、誘電特性等といった諸特性の

バランスが優れたものとなっている。したがって、本発明に係る感光性樹脂組成物は、従来と比較して低温での接着が可能で加工性・取扱性に優れる上に、優れた耐熱性・誘電特性・難燃性を発揮することが可能になる。

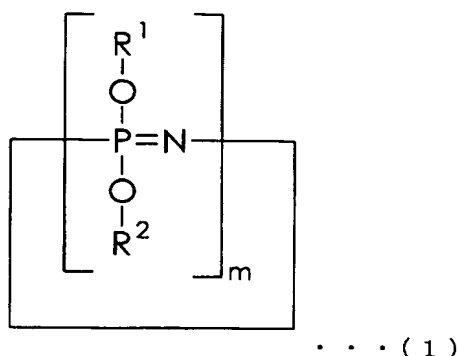
[0032] その結果、例えば、本発明に係る感光性樹脂組成物をワニス状の溶液等とした場合、接着剤、コーティング剤、あるいはインク等として有用な樹脂製剤とすることができ、また、本発明に係る感光性樹脂組成物を樹脂シートまたは樹脂フィルムとした場合、プリント配線板(FPC)用接着剤シート、感光性カバーレイフィルム、プリント配線板用絶縁性回路保護膜、またはプリント配線板用基板等として好適に用いることができる。

[0033] また、本発明者は、上記課題に鑑み鋭意検討した結果、感光性樹脂組成物の成分として、特定の(G)ポリイミド系樹脂および特定の(H)ホスファゼン化合物と特定の(I)(メタ)アクリル系化合物との組み合わせを選択することで、難燃性とその他の諸物性とのバランスを優れたものとして見出し、本発明を完成するに至った。

[0034] すなわち、本発明に係る感光性樹脂組成物は、(G)ポリイミド系樹脂および(H)ホスファゼン化合物を少なくとも含む樹脂組成物であって、上記(G)ポリイミド系樹脂として、カルボキシ基および／または水酸基を有し、有機溶媒に可溶性を示す(G-1)可溶性ポリイミド樹脂を含むとともに、上記(H)ホスファゼン化合物として、フェノール性水酸基を有する(H-1)フェノキシホスファゼン化合物、および／または、当該(H-1)フェノキシホスファゼン化合物を架橋してなり、フェノール性水酸基を少なくとも1つ有する(H-2)架橋フェノキシホスファゼン化合物を含んでおり、さらに、(I)(メタ)アクリル系化合物を含むことを特徴としている。

[0035] 上記感光性樹脂組成物においては、上記(H-1)フェノキシホスファゼン化合物が、次に示す一般式(1)

[0036] [化4]

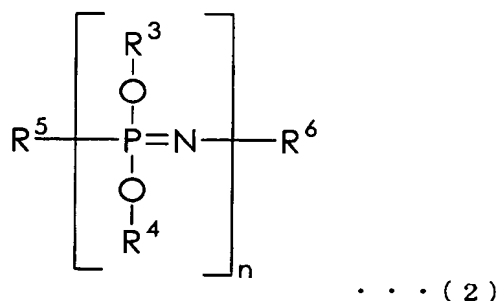


(ただし、式中mは3～30の整数を示し、 R^1 および R^2 はフェニル基またはヒドロキシフェニル基を示し、かつ、1分子中に少なくとも1個以上のヒドロキシフェニル基を含む。)

で表される(H-11)環状フェノキシホスファゼン化合物を含むことが好ましい。

[0037] また、上記感光性樹脂組成物においては、上記(H-1)フェノキシホスファゼン化合物が、次に示す一般式(2)

[0038] [化5]



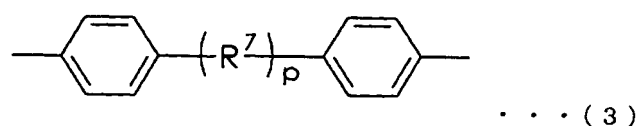
(ただし、式中nは3～10000の整数を表し、 R^3 および R^4 はフェニル基またはヒドロキシフェニル基を示し、かつ、1分子中に少なくとも1個以上のヒドロキシフェニル基を含み、 R^5 は $-N=P(OC_6H_5)_3$ 、 $-N=P(OC_6H_5)_2(OC_6H_4OH)$ 、 $-N=P(OC_6H_5)(OC_6H_4OH)_2$ 、 $-N=P(OC_6H_4OH)_3$ 、 $-N=P(O)OC_6H_5$ 、または $-N=P(O)(OC_6H_4OH)$ を示し、 R^6 は $-P(OC_6H_5)_3$ 、 $-P(OC_6H_5)_2(OC_6H_4OH)$ 、 $-P(OC_6H_5)(OC_6H_4OH)_2$ 、 $-P($

$\text{OC}_6\text{H}_5)(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH})_3$ 、 $-\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH})_4$ 、 $-\text{P}(\text{O})(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$ 、 $-\text{P}(\text{O})(\text{OC}_6\text{H}_5)(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH})$ 、または $-\text{P}(\text{O})(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH})_2$ を示す。)

で表される(H-12)鎖状フェノキシホスファゼン化合物を含むことが好ましい。

[0039] 上記感光性樹脂組成物においては、上記(H-2)架橋フェノキシホスファゼン化合物は、*o*-フェニレン基、*m*-フェニレン基、*p*-フェニレン基または次に示す一般式(3)

[0040] [化6]



(ただし、式中 R^7 は $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{S}-$ または $-\text{O}-$ を示し、 p は0または1を示す。)

で表されるビスフェニレン基のうち少なくとも何れか一つを含むフェニレン系架橋基により架橋してなっていることが好ましい。

[0041] 上記架橋フェノキシホスファゼン化合物においては、上記フェノキシホスファゼン化合物として(H-11)環状フェノキシホスファゼン化合物、および/または(H-12)鎖状フェノキシホスファゼン化合物が用いられるとともに、上記フェニレン系架橋基が、上記(H-1)フェノキシホスファゼン化合物のフェニル基およびヒドロキシフェニル基が脱離した2個の酸素原子間に介在し、かつ、当該架橋フェノキシホスファゼン化合物のフェニル基およびヒドロキシフェニル基の含有割合が、上記フェノキシホスファゼン化合物中のフェニル基およびヒドロキシフェニル基の総数を基準として50～99.9%の範囲内となっている、フェノール性水酸基を少なくとも1つ有する(H-21)フェニレン系架橋フェノキシホスファゼン化合物であることがより好ましい。

[0042] 上記感光性樹脂組成物においては、上記(G-1)可溶性ポリイミド樹脂は、アクリル基、メタクリル基、ビニル基、アリル基からなる群より選ばれる少なくとも1種以上の不飽和二重結合を有することが好ましい。

[0043] また、上記感光性樹脂組成物においては、上記(H)ホスファゼン化合物は、上記(

G)ポリイミド系樹脂および(I)(メタ)アクリル系化合物の総重量100重量部に対し、1〜100重量部の範囲内で含まれることが好ましい。

[0044] 本発明に係る感光性樹脂組成物の用途としては、特に限定されるものではないが、例えば、上記感光性樹脂組成物を用いて形成されてなる感光性樹脂フィルムを挙げることができる。上記感光性樹脂フィルムは、現像液として、40℃、1重量%の水酸化ナトリウムを用いるとともに、現像手段としてスプレー現像機を用いた場合に、スプレー圧0.85MPaの条件下での溶解時間が、180秒以下となっていることが好ましい。また、この感光性樹脂フィルムは、パターン回路用レジストフィルム、感光性カバーレイフィルム、または感光性ドライフィルムレジストとして用いることができる。

[0045] 上記のように、本発明に係る感光性樹脂組成物は、(G-1)可溶性ポリイミド樹脂と(H-1)フェノキシホスファゼン化合物または(H-2)架橋フェノキシホスファゼン化合物を少なくとも含むとともに、(I)(メタ)アクリル系化合物を含む構成である。

[0046] それゆえ上記構成のホスファゼン化合物および該ホスファゼン化合物を含有する感光性樹脂組成物は、感光性・耐熱性・誘電特性・難燃性に優れるだけでなく、従来の熱可塑性ポリイミド樹脂系の接着材料よりも低温で接着することが可能となるため、加工性にも優れる。しかも、特定のポリイミド樹脂を用いているため、従来のポリイミド／エポキシ樹脂混合系接着剤に比べて、加工性、耐熱性、誘電特性等といった諸特性のバランスが優れたものとなっている。さらに、本発明に係る感光性樹脂組成物は、塩基性水溶液での現像性に優れている。したがって、本発明に係る感光性樹脂組成物は、従来と比較して低温での接着が可能で加工性・取扱性に優れる上に、優れた感光性・耐熱性・誘電特性・難燃性を発揮することが可能になる。

[0047] その結果、例えば、本発明に係る感光性樹脂組成物をワニス状の溶液等とした場合、接着剤、コーティング剤、あるいはインク等として有用な樹脂製剤とすることができる。また、本発明に係る感光性樹脂組成物を感光性樹脂フィルムとした場合、パターン回路用レジストフィルム、感光性カバーレイフィルム、または感光性ドライフィルムレジストとして好適に用いることができる。

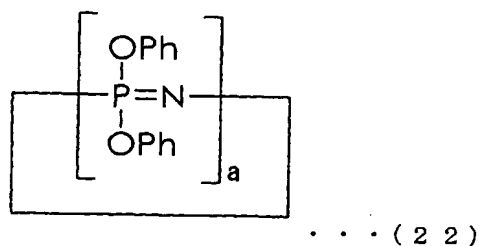
[0048] さらに、本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、(K)カルボキシル基及び／又は水酸基を有する可溶性ポリイミド樹脂、特定の(L)フェノキシホスファ

ゼン化合物、及び(M) (メタ) アクリル系化合物を含有する感光性樹脂組成物、並びにそれを用いて作製される感光性ドライフィルムレジストにより、所定の目的が達成できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0049] 即ち、本発明は、(K) カルボキシ基及び／又は水酸基を有する可溶性ポリイミド樹脂、(L) フェノキシホスファゼン化合物、並びに(M) (メタ) アクリル系化合物を含有する感光性樹脂組成物であって、

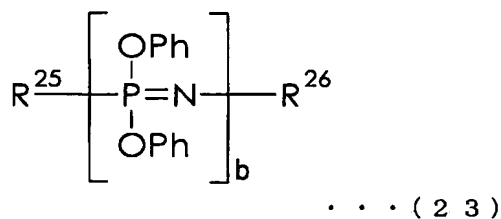
上記(L) フェノキシホスファゼン化合物が、一般式(22)：

[0050] [化7]



(式中、aは3から30までの整数を示す。なお、Phはフェニル基を表す(以下においても同様)。)で表される(L-1)環状フェノキシホスファゼン化合物、
又は一般式(23)：

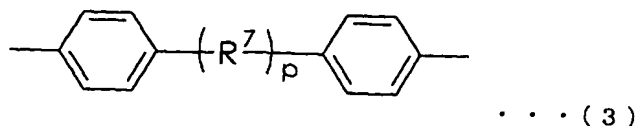
[0051] [化8]



(式中、 R^{25} は、基 $-\text{N}=\text{P}(\text{OPh})_3$ 若しくは基 $-\text{N}=\text{P}(\text{O})\text{OPh}$ を示し、 R^{26} は、基 $-\text{P}(\text{OPh})_4$ 若しくは基 $-\text{P}(\text{O})(\text{OPh})_2$ を示す。bは3〜10000の整数を示す。)で表される(L-2)鎖状フェノキシホスファゼン化合物のうち少なくともいずれか一方を含むフェノキシ

ホスファゼン化合物において、フェニル基が脱離した酸素原子間に、*o*-フェニレン基、*m*-フェニレン基、*p*-フェニレン基、又は下記一般式(3)：

[0052] [化9]



(式中、 R^7 は、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{S}-$ 若しくは $-\text{O}-$ を示す。 p は、0若しくは1を示す。)で表されるビスフェニレン基のいずれか一つを含む架橋基を介在することにより架橋された構造を有する(L-3)架橋フェノキシホスファゼン化合物を含有することを特徴とする感光性樹脂組成物に関する。

[0053] 上記感光性樹脂組成物においては、上記(K)成分である可溶性ポリイミド樹脂が、アクリル基、メタクリル基、ビニル基、アリル基からなる群より選ばれる少なくとも1種以上の炭素間二重結合を有することが好ましい。

[0054] また、上記感光性樹脂組成物においては、上記(L)成分が、(K)成分及び(M)成分の総量100重量部に対し、1〜100重量部の範囲内であることが好ましい。

[0055] また、本発明は、上記何れかに記載の感光性樹脂組成物を用いて作製される感光性ドライフィルムレジストに関する。

[0056] 上記感光性ドライフィルムレジストにおいては、現像液として、40℃、1重量%の水酸化ナトリウムを用いるとともに、現像手段としてスプレー現像機を用いた場合に、スプレー圧0.85MPaの条件下での溶解時間が、180秒以下であることが好ましい。

[0057] さらに、本発明は、上記いずれかに記載の感光性ドライフィルムレジストを絶縁保護層として用いることを特徴とするプリント配線板に関する。

[0058] 本発明のさらに他の目的、特徴、および優れた点は、以下に示す記載によって十分わかるであろう。また、本発明の利益は、添付図面を参照した次の説明で明白になるであろう。

図面の簡単な説明

[0059] [図1]本発明の実施例で用いられた櫛型パターンの形状を示す模式図である。

発明を実施するための最良の形態

[0060] [実施の形態1]

本発明の第1の実施の形態について説明すれば以下の通りである。なお、本発明はこれに限定されるものではない。

(A)ホスファゼン化合物

本発明に係るホスファゼン化合物は、フェノール性水酸基を有する(A-1)フェノキシホスファゼン化合物、および／または、当該(A-1)フェノキシホスファゼン化合物を架橋してなる(A-2)架橋フェノキシホスファゼン化合物と、不飽和二重結合を有する(B)エポキシ化合物、および／または、(C)イソシアネート化合物とを反応させることによって得られる化合物であり、分子内に不飽和二重結合を有するものである。

[0061] 上記(A-1)フェノキシホスファゼン化合物および／または(A-2)架橋フェノキシホスファゼン化合物を含むことにより、得られる感光性樹脂組成物の耐熱性を損なうことなく難燃性を付与することができる。特に、本発明で用いられるホスファゼン化合物は、分子内にフェノール性水酸基を有するため、このフェノール性水酸基の影響により、可溶性ポリイミド樹脂との相溶性を著しく向上させることができる。そのため、得られる感光性樹脂組成物において、難燃剤が表面に析出(ブリードまたはジューシング)しにくくすることができ、難燃性をより一層向上することが可能となる。

[0062] しかも、分子内にフェノール性水酸基を有するため、感光性樹脂組成物を硬化させる場合に、後述する、特にエポキシ樹脂成分と反応し網目構造を形成することが可能となる。そのため、効率のよい硬化が可能となり、耐熱性に優れた硬化物を得ることができる。また、従来のホスファゼン化合物よりもアルカリ可溶性を向上させることも可能である。

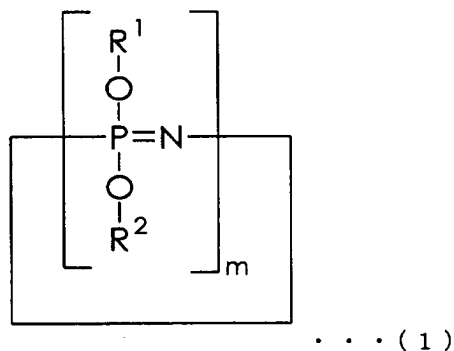
[0063] なお、以下の説明では、本発明に係るホスファゼン化合物、すなわち、(A-1)フェノキシホスファゼン化合物、および／または、(A-2)架橋フェノキシホスファゼン化合物と、(B)エポキシ化合物、および／または、(C)イソシアネート化合物とを反応させることによって得られ、分子内に不飽和二重結合を有するホスファゼン化合物を、説明の便宜上、二重結合ホスファゼン化合物と称する。

[0064] [(A-1)フェノキシホスファゼン化合物]

本発明に係る二重結合ホスファゼン化合物の合成に用いられる(A-1)フェノキシホスファゼン化合物は、フェノール性水酸基を有するホスファゼン化合物であれば特に限定されるものではないが、具体的には、(A-11)環状フェノキシホスファゼン化合物および(A-12)鎖状フェノキシホスファゼン化合物の少なくとも一方が好ましく用いられる。

[0065] まず、上記(A-11)環状フェノキシホスファゼン化合物は、次に示す一般式(1)

[0066] [化10]

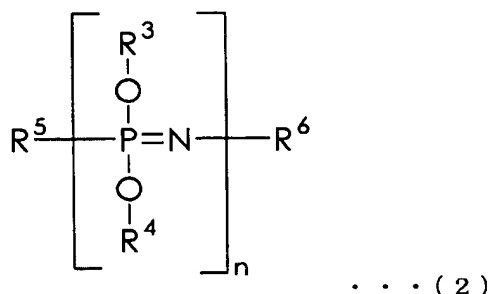


(ただし、式中 m は3～25の整数を示し、 R^1 および R^2 はフェニル基またはヒドロキシフェニル基($-\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$)を示し、かつ、1分子中に少なくとも1個以上のヒドロキシフェニル基を含む。)

で表される構造を有している。

[0067] 次に、上記(A-12)鎖状フェノキシホスファゼン化合物は、次に示す一般式(2)

[0068] [化11]



(ただし、式中nは3～10000の整数を表し、 R^3 および R^4 はフェニル基またはヒドロキシフェニル基を示し、かつ、1分子中に少なくとも1個以上のヒドロキシフェニル基を含み、 R^5 は $-N=P(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$ 、 $-N=P(\text{OC}_6\text{H}_5)_2(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH})$ 、 $-N=P(\text{OC}_6\text{H}_5)(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH})_2$ 、 $-N=P(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH})_3$ 、 $-N=P(\text{O})\text{OC}_6\text{H}_5$ 、または $-N=P(\text{O})(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH})$ を示し、 R^6 は $-P(\text{OC}_6\text{H}_5)_4$ 、 $-P(\text{OC}_6\text{H}_5)_3(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH})$ 、 $-P(\text{OC}_6\text{H}_5)_2(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH})_2$ 、 $-P(\text{OC}_6\text{H}_5)(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH})_3$ 、 $-P(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH})_4$ 、 $-P(\text{O})(\text{OC}_6\text{H}_5)_4$ 、 $-P(\text{O})(\text{OC}_6\text{H}_5)_3(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH})$ 、または $-P(\text{O})(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH})_2$ を示す。)

で表される構造を有している。

[0069] 上記(A-11)環状フェノキシホスファゼン化合物および(A-12)鎖状フェノキシホスファゼン化合物は、後述する可溶性ポリイミド樹脂やエポキシ樹脂との相溶性が優れており、さらには、得られる感光性樹脂組成物を硬化させた後の耐熱性も優れたものとすることができる。

[0070] 上記(A-11)環状フェノキシホスファゼン化合物および(A-12)鎖状フェノキシホスファゼン化合物の製造方法は特に限定されるものではないが、具体的には、例えば、次の各文献に記載の方法により製造することができる。

文献A: 横山正明ら、工業化学雑誌, Vol. 67, No. 9, p. 1378 (1964)

文献B: 奥橋朋也ら、工業化学雑誌, Vol. 73, No. 6, p. 1164 (1970)

文献C: 特開昭58-219190号公報

文献D: Alessandro Medici, et. al., Macromolecules, Vol. 25, No. 10, p. 2569 (1992)

文献E:特開昭54-145394号公報

文献F:特開昭54-145395号公報

例えば、4-メトキシフェノール、4-(ベンジルオキシ)フェノール等のように、2価フェノールの一方の水酸基がメチル基またはベンジル基で保護された化合物(説明の便宜上、保護フェノール化合物と称する)を合成し、さらにこれら化合物のアルカリ金属塩(例えば、リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩等)を得る。得られた保護フェノール化合物のアルカリ金属塩(4-メトキシフェノールのアルカリ金属塩、または4-(ベンジルオキシ)フェノールのアルカリ金属塩)を、上記文献E・Fに記載されている塩化ホスホニトリルと反応させる。その後、さらにピリジンハロゲン化水素酸塩または三臭化ホウ素等と反応させることによって、メチル基またはベンジル基を脱保護して水酸基に変える。これによって、上記フェノキシホスファゼン化合物を合成することができる。

[0071] さらに、上記フェノキシホスファゼン化合物のうち、部分的に水酸基置換のフェノキシ基を有する化合物を製造する場合には、保護フェノール化合物のアルカリ金属、および／またはヒドロキシアルキルフェノールのアルカリ金属塩を得て、これを塩化ホスホニトリルと反応させる際に、アルコール系またはフェノール系化合物のアルカリ金属塩を同時に用いることによって製造することができる。

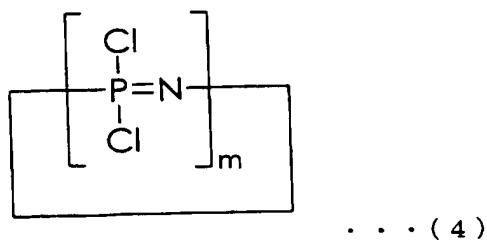
[0072] 上記の(A-1)フェノキシホスファゼン化合物を用いることにより、ハロゲン化合物を使用せずに、得られた感光性樹脂組成物を硬化した後の感光性樹脂フィルムに難燃性や高い半田耐熱性を付与すると同時に、優れた電気絶縁性をも付与することができ特に好ましい。

[0073] <(A-1)フェノキシホスファゼン化合物の合成(製造)の一例>

上記(A-11)環状フェノキシホスファゼン化合物および(A-12)鎖状フェノキシホスファゼン化合物の具体的な合成(製造)方法の一例について説明する。

[0074] まず、次に示す一般式(4)

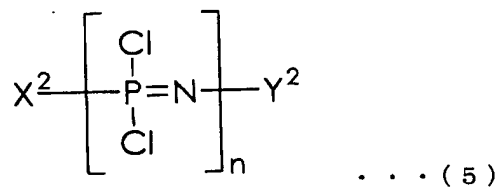
[0075] [化12]



(ただし、式中mは3～25の整数を示す。)

で表される環状ジクロルホスファゼン化合物、あるいは、次に示す一般式(5)

[0076] [化13]



(ただし、式中 X^2 は $-\text{N}=\text{PCl}_3$ または $-\text{N}=\text{P}(\text{O})\text{Cl}$ を示し、 Y^2 は $-\text{PCl}_4$ または $-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ を示し、nは3～10000の整数を示す。)

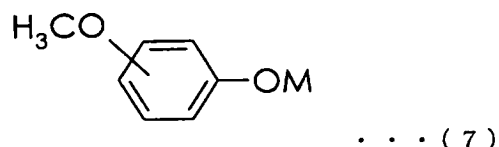
で表される直鎖または鎖状ジクロルホスファゼン化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種のジクロルホスファゼン化合物を原料ホスファゼン化合物として用いる。

[0077] 上記一般式(4)または(5)で表される化合物に対して、次に示す一般式(6)および(7)

[0078] [化14]



[0079] [化15]



(ただし、各式中Mはアルカリ金属を示す。)

で表されるアルカリ金属フェノラートを反応させる。なお、上記一般式(7)で表されるアルカリ金属フェノラートにおいては、アルキルオキシ基(メキシ基)の位置は特に限定されるものではない。

[0080] 上記反応により、一般式(4)または一般式(5)で表される構造に、フェニル基およびメキシフェニル基を導入することができる。このとき、一般式(4)または(5)で表される構造において、1分子中に少なくとも1個以上のメキシフェニル基が導入されている必要がある。換言すれば、上記一般式(4)または(5)の化合物と、一般式(6)および(7)の化合物とを反応させる場合には、1分子中に少なくとも1個以上のメキシフェニル基が導入されるように、一般式(7)の化合物の量(モル比換算)を含む反応条件を規定する必要がある。なお、反応条件の詳細については特に限定されるものではなく、公知の条件を用いればよい。

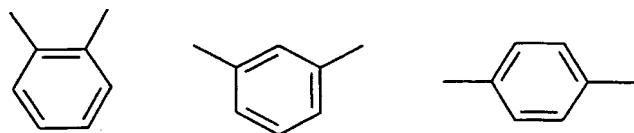
[0081] 上記反応により得られた化合物に対して、ピリジンハロゲン化水素酸塩または三臭化ホウ素等との反応によって、メキシフェニル基を脱保護し、水酸基に変換する。その結果、上記一般式(1)で表される(A-11)環状フェノキシホスファゼン化合物および一般式(2)で表される(A-12)鎖状フェノキシホスファゼン化合物を合成することができる。

[0082] [(A-2)架橋フェノキシホスファゼン化合物]

本発明に係る二重結合ホスファゼン化合物の合成に用いられる上記(A-2)架橋フェノキシホスファゼン化合物は、上述したように、フェノール性水酸基を少なくとも1つ有しており、上記(A-1)フェノキシホスファゼン化合物を架橋してなるホスファゼン化合物である。この(A-2)架橋フェノキシホスファゼン化合物は、上記(A-1)フェノキシホスファゼン化合物を公知の架橋基により架橋したものであればよいが、好ましくは、フェニレン系架橋基により上記(A-1)フェノキシホスファゼン化合物を架橋したものであることが好ましい。

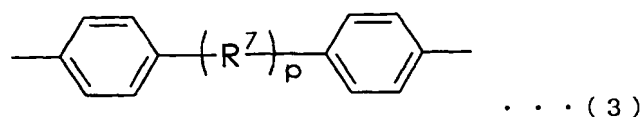
[0083] 上記フェニレン系架橋基とは、構造中にフェニル基を含んでいる架橋基であればよいが、具体的には、次に示すo-フェニレン基、m-フェニレン基、p-フェニレン基

[0084] [化16]



または、次に示す一般式(3)

[0085] [化17]



(ただし、式中 R^7 は $-C(CH_3)_2-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-S-$ または $-O-$ を示し、 p は0または1を示す。)

で表されるビスフェニレン基のうち、少なくとも何れかを含む架橋基を挙げることができる。

[0086] 本発明においては、上記(A-2)架橋フェノキシホスファゼン化合物を合成(製造)する場合、上記フェノキシホスファゼン化合物として、該当するどのような化合物を用

いてもよいが、上述した(A-11)環状フェノキシホスファゼン化合物、および／または(A-12)鎖状フェノキシホスファゼン化合物を用いることが好ましい。このとき、架橋基としても上記フェニレン系架橋基を用いることが好ましい。

[0087] さらに、(1)フェノキシホスファゼン化合物として、(A-11)環状フェノキシホスファゼン化合物、および／または(A-12)鎖状フェノキシホスファゼン化合物を用い、(2)架橋基として上記フェニレン系架橋基を用いた場合、これら(1)および(2)の条件が満たされているとき、架橋の条件を次の(3)および(4)を満たすように規定することが好ましい。

[0088] すなわち、(3)上記フェニレン系架橋基は、上記(A-1)フェノキシホスファゼン化合物((A-11)環状フェノキシホスファゼン化合物、および／または(A-12)鎖状フェノキシホスファゼン化合物)のフェニル基およびヒドロキシフェニル基が脱離した2個の酸素原子間に介在し、かつ、(4)当該架橋フェノキシホスファゼン化合物のフェニル基およびヒドロキシフェニル基の含有割合が、上記フェノキシホスファゼン化合物中のフェニル基およびヒドロキシフェニル基の総数を基準として50～99.9%の範囲内となっていることが好ましい。

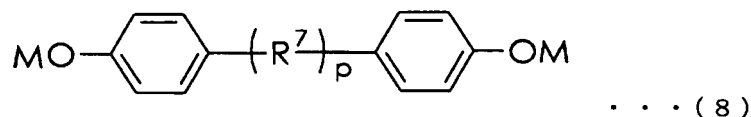
[0089] 上記(1)～(4)の条件を満たす(A-2)架橋フェノキシホスファゼン化合物を用いれば、得られる耐熱性樹脂組成物において難燃性をより一層向上させることが可能となる。なお、上記(1)～(4)の条件を満たす架橋フェノキシホスファゼン化合物を、(A-3)フェニレン系架橋フェノキシホスファゼン化合物と称する。

[0090] <(A-2)架橋フェノキシホスファゼン化合物の合成(製造)の一例>

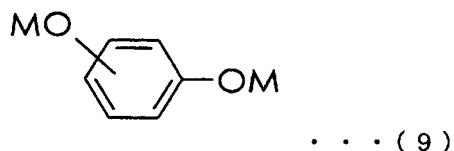
上記(A-2)架橋フェノキシホスファゼン化合物の製造方法は特に限定されるものではないが、上記(A-3)フェニレン系架橋フェノキシホスファゼン化合物を例に挙げて、合成方法の一例を説明する。

[0091] まず、上記一般式(4)または(5)で表されるジクロルホスファゼン化合物とアルカリ金属フェノレートとを反応させる。このとき用いられるアルカリ金属フェノレートとしては、上記一般式(6)および(7)で表されるアルカリ金属フェノレートに加えて、次に示す一般式(8)および(9)

[0092] [化18]



[0093] [化19]



(ただし、式中、Mはアルカリ金属を示し、 R^7 は $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{S}-$ または $-\text{O}-$ を示し、pは0または1を示す。)

で表されるアルカリ金属ジフェノラートとを併用する。

[0094] これによって得られる化合物は、一般式(4)または(5)で表される構造にメキシフェニル基(およびフェニル基)が導入されるとともに、上記一般式(8)・(9)で表されるアルカリ金属ジフェノラートによって一般式(4)または(5)で表される構造が架橋された構造となっている。その後、ピリジンハロゲン化水素酸塩または三臭化ホウ素との反応によって、メチル基またはベンジル基を脱保護し水酸基に変える。これによって、一般式(1)および/または一般式(2)で表されるフェノキシホスファゼン化合物を芳香族ジオールで架橋した化合物、すなわち、上記(A-3)フェニレン系架橋フェノキシホスファゼン化合物を得ることができる。

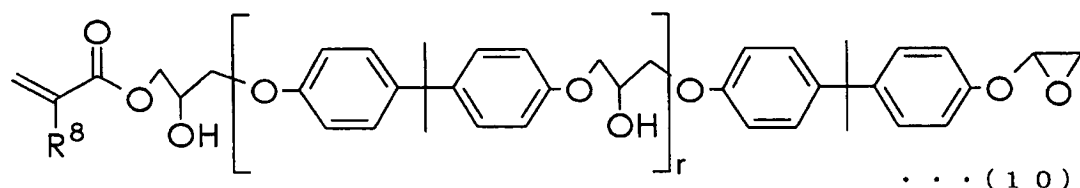
[0095] 上記フェノキシホスファゼン化合物(架橋体も含む)の配合量は、特に限定されるものではないが、耐熱性樹脂組成物の全重量を100重量%とした場合、0.1〜50重量%の範囲内であることが好ましい。0.1重量%未満の場合には難燃性の付与の効果が小さくなる場合があり、50重量%以上の場合には、接着性の低下や力学特性の低下が見られる場合がある。

[0096] [(B)エポキシ化合物]

本発明に係るホスファゼン化合物の合成に用いられる不飽和二重結合を有する(B)エポキシ化合物について説明する。

[0097] 本発明に係る(B)エポキシ化合物は、分子内にエポキシ基と不飽和二重結合とを有している化合物であれば特に限定されないが、具体的には、例えば、グリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート、アリルグリシジルエーテル、グリシジルビニルエーテルまたは一般式(10)

[0098] [化20]



(ただし、式中 r は0～40の整数であり、 R^8 はHまたはメチル基である)

で表される化合物等を挙げることができる。これら化合物は単独で用いてもよいし、2種類以上を適宜組み合わせて用いてもよい。

[0099] 上記(A-1)フェノキシホスファゼン化合物(フェノール性水酸基を有する(A-11)環状フェノキシホスファゼン化合物および/またはフェノール性水酸基を有する(A-12)鎖状フェノキシホスファゼン化合物)と、不飽和二重結合を有する(B)エポキシ化合物との反応、すなわち本発明に係る二重結合ホスファゼン化合物の合成(製造)は、以下のように行うことができる。

[0100] まず、上記(A-1)フェノキシホスファゼン化合物と(B)エポキシ化合物とを有機溶媒中に溶解させる。有機溶媒としては、好ましくは、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族類;エーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類;N, N-ジメチルホルムアミド等のN置換アミド類;等を用いることができる。これら有機溶媒は単独で用いてもよいし、2種類以上を適宜組み合わせて用いてもよい。なお、反応温度にて(A-1)フェノキシホスファゼン化合物が融解する場合には、無溶媒にて行うことができる。

- [0101] (A-1)フェノキシホスファゼン化合物と(B)エポキシ化合物とが溶解した溶液を、室温以上溶媒の還流温度以下の温度範囲にて、ピリジン・トリエチルアミン等の3級アミンの存在下で1〜20時間反応させる。また、無溶媒の場合には、融解した(A-1)フェノキシホスファゼン化合物に(B)エポキシ化合物を溶解させ、この溶液を室温以上(A-1)フェノキシホスファゼン化合物の還流温度以下の温度範囲にて反応させる。これにより、本発明に係る二重結合ホスファゼン化合物を得ることができる。なお、この反応の際には、公知の安定剤を添加することができる。
- [0102] 上記反応においては、フェノール性水酸基を有する(A-1)フェノキシホスファゼン化合物と不飽和二重結合を有する(B)エポキシ化合物との反応量を調整することにより、フェノキシホスファゼン化合物のすべてのフェノール性水酸基を、不飽和二重結合を有する(B)エポキシ化合物と反応させてもよい。また、本発明に係る二重結合ホスファゼン化合物を感光性樹脂組成物として用いる場合には、現像液であるアルカリ性水溶液への溶解性を向上させるために、ホスファゼン化合物のすべてのフェノール性水酸基と不飽和二重結合を有する(B)エポキシ化合物とを反応させずに、フェノール性水酸基を残したホスファゼン化合物としてもよい。
- [0103] 上記(B)エポキシ化合物の配合量は、(A-1)フェノキシホスファゼン化合物のフェノール性水酸基に対して、3倍モル以下であることが好ましく、2.5倍モル以下であることがさらに好ましい。また、(B)エポキシ化合物の配合量の下限は、ホスファゼン化合物に導入する不飽和二重結含量によって決めればよい。ホスファゼン化合物に導入する不飽和二重結含量は、少なくとも、ホスファゼン化合物1分子当たり1個以上であることが好ましく、1.2個以上であることがより好ましい。したがって、ホスファゼン化合物1モル当たり、1モル以上の(B)エポキシ化合物を加えることが好ましく、1.2モル以上加えることがより好ましい。
- [0104] [(C)イソシアネート化合物]
- 本発明に係る二重結合ホスファゼン化合物の合成に用いられる不飽和二重結合を有する(C)イソシアネート化合物について説明する。
- [0105] 本発明に係る(C)イソシアネート化合物は、分子内にイソシアネート基と不飽和二重結合とを有している化合物であれば特に限定されないが、具体的には、例えば、

不飽和二重結合を有するイソシアネート化合物としては、メタクリロイルイソシアネート、アクリロイルイソシアネート、メタクリロイルエチルイソシアネート、アクリロイルエチルイソシアネート、メタクリロキシエチルイソシアネート、アクリロキシエチルイソシアネート、ビニルジメチルベンジルイソシアネート、*m*-イソプロペニル- α , α -ジメチルベンジルイソシアネート、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネートなどを挙げることができる。これら化合物は単独で用いてもよいし、2種類以上組み合わせて用いてもよい。

[0106] 上記(A-1)フェノキシホスファゼン化合物(フェノール性水酸基を有する(A-11)環状フェノキシホスファゼン化合物および/またはフェノール性水酸基を有する(A-12)鎖状フェノキシホスファゼン化合物)と、不飽和二重結合を有する(C)イソシアネート化合物との反応、すなわち本発明に係る二重結合ホスファゼン化合物の合成(製造)は、以下のように行うことができる。

[0107] まず、(A-1)フェノキシホスファゼン化合物と(C)イソシアネート化合物とを有機溶媒に溶解させる。有機溶媒としては、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジエチルホルムアミド、N-メチルホルムアニリド、N-ホルミルピペリジン、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジエチルアセトアミド、N, N-ジメチルプロピオンアミド、N-メチル- α -ピロリドン、N-メチル- α -ピペリドン、N-メチルカプロラクタム等のN置換アミド類; N-テトラメチルウレア、N-アセチル- α -ピロリドン、N-アセチル- α -ピペリドン、N-アセチルカプロラクタムなどのN置換ウレア類; N-テトラメチルチオウレアなどのN置換チオウレア類; ジメチルスルホキシド、テトラメチレンスルホキシド、ジエチルスルホキシド、ジイソプロピルスルホキシド、ジ-n-プロピルスルホキシド、ジイソブチルスルホキシド、ジ-n-ブチルスルホキシドなどのスルホキシド類; および、ヘキサメチルホスホリルアミド、ヘキサエチルホスホリルアミドなどのN置換ホスホリルアミド類; ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族類; エーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類; 等を用いることができる。これら有機溶媒は単独で用いてもよいし、2種類以上を適宜組み合わせて用いてもよい。なお、反応温度にて(A-1)フェノキシホスファゼン化合物が融解する場合には、無溶媒にて行うことができる。

[0108] (A-1)フェノキシホスファゼン化合物と(C)イソシアネート化合物とが溶解した溶液

を、室温以上溶媒の還流温度以下の温度範囲にて1〜20時間反応させる。無溶媒の場合には、融解した(A-1)フェノキシホスファゼン化合物に(C)イソシアネート化合物を溶解させ、この溶液を室温以上(A-1)フェノキシホスファゼン化合物の還流温度以下の温度範囲にて反応させる。これにより、本発明に係る二重結合ホスファゼン化合物を得ることができる。なお、この反応の際には、公知の安定剤を添加することができる。

[0109] フェノール性水酸基を有する(A-1)フェノキシホスファゼン化合物と、不飽和二重結合を有する(C)イソシアネート化合物との反応量を調整することにより、フェノキシホスファゼン化合物のすべてのフェノール性水酸基を、不飽和二重結合を有するイソシアネート化合物と反応させてもよい。また、本発明のホスファゼン化合物を感光性樹脂組成物として用いる場合には、現像液であるアルカリ性水溶液への溶解性を向上させるために、ホスファゼン化合物のすべてのフェノール性水酸基と不飽和二重結合を有するイソシアネート化合物とを反応させずに、フェノール性水酸基を残したホスファゼン化合物としてもよい。

[0110] 上記(C)イソシアネート化合物の配合量は、(A-1)フェノキシホスファゼン化合物のフェノール性水酸基に対して、3倍モル以下であることが好ましく、2.5倍モル以下であることがさらに好ましい。また、(C)イソシアネート化合物の配合量の下限は、ホスファゼン化合物に導入する不飽和二重結含量によって決めればよい。ホスファゼン化合物に導入する不飽和二重結含量は、少なくとも、ホスファゼン化合物1分子当たり1個以上であることが好ましく、1.2個以上であることがより好ましい。したがって、ホスファゼン化合物1モル当たり、1モル以上の(C)イソシアネート化合物を加えることが好ましく、1.2モル以上加えることがより好ましい。

[0111] さらに、上記の例では、本発明に係る二重結合ホスファゼン化合物を合成するとき、(A-1)フェノキシホスファゼン化合物、および/または、(A-2)架橋フェノキシホスファゼン化合物と、(B)エポキシ化合物、または、(C)イソシアネート化合物とを反応させているが、本発明に係る二重結合ホスファゼン化合物の合成においては、(A-1)フェノキシホスファゼン化合物、および/または、(A-2)架橋フェノキシホスファゼン化合物と、(B)エポキシ化合物、および、(C)イソシアネート化合物とを反応させ

てもよい。このときの反応条件は、特に限定されるものではなく、上記[(B)エポキシ化合物]または[(C)イソシアネート化合物]の項で説明した反応条件を適宜選択または組み合わせて用いればよい。

(D)感光性樹脂組成物

本実施の形態に係る感光性樹脂組成物は、上記二重結合ホスファゼン化合物および(E)ポリイミド系樹脂を少なくとも含むものである。このうち、(E)ポリイミド系樹脂としては、カルボキシル基および／または水酸基を有し、有機溶媒に可溶性を示す(E-1)可溶性ポリイミド樹脂が用いられる。

[0112] [(E)ポリイミド系樹脂]

本実施の形態に係るポリイミド系樹脂としては、上記(E-1)可溶性ポリイミド樹脂が少なくとも用いられる。本発明でいう(E-1)可溶性ポリイミド樹脂とは、側鎖にカルボキシル基および／または水酸基を有しているとともに、有機溶媒に可溶性を示すものを指し、「可溶性ポリイミド樹脂」という用語は、このようなポリイミド樹脂を説明するための便宜上の呼称である。

[0113] [(E-1)可溶性ポリイミド樹脂]

上記(E-1)可溶性ポリイミド樹脂における「可溶性」とは、上述したように、有機溶媒に可溶性を示すことを指すが、より具体的には、ジオキソラン、ジオキサン、テトラヒドロフラン、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドンから選択される少なくとも1種の有機溶媒に、室温〜100℃の温度範囲において1重量%以上溶解することを指す。

[0114] 上記(E-1)可溶性ポリイミド樹脂は、樹脂骨格に繰り返し単位としてイミド環を有する樹脂であればよい。具体的には、ポリイミド(イミド環のみを有する樹脂、狭義のポリイミド樹脂)の他に、ポリアミドイミド、ポリエステルイミド、ポリエーテルイミド、マレイミド等、イミド環以外の繰り返し単位を有する広義のポリイミド樹脂も含まれる。

[0115] ここで、(E-1)可溶性ポリイミド樹脂は、一般に、次の2つの製造方法により製造される。まず、第1の方法では、原料となるモノマー成分として、酸二無水物成分とジアミン成分とを用い、これらモノマー成分を反応させてポリアミド酸(ポリアミック酸)を重合し、これをイミド化することにより可溶性ポリイミド樹脂を得る。また、第2の方法では

、原料となるモノマー成分として、酸二無水物成分とイソシアネート成分とを用い、これらモノマー成分を反応させて可溶性ポリイミド樹脂を得る。

[0116] 上記(E-1)可溶性ポリイミド樹脂の具体的な構成は特に限定されるものではないが、本発明では、上記モノマー成分として、後述する特定構造の酸二無水物、ジアミン、またはイソシアネートを用いることにより、本発明に係る感光性樹脂組成物により好適な(D)可溶性ポリイミド樹脂を得ることができる。この(E-1)可溶性ポリイミド樹脂の製造方法については後述する。

[0117] なお、上記第1の方法のように、ポリアミド酸を用いた場合にはイミド化する必要があるが、250℃以上の高温に長時間曝す必要があったため、銅箔あるいはポリイミド以外の部分が劣化することがあった。しかしながら、本発明に係る(E-1)可溶性ポリイミド樹脂では、既にイミド化したものを用いることが好ましく、この場合、感光性樹脂組成物においては劣化が生じない。

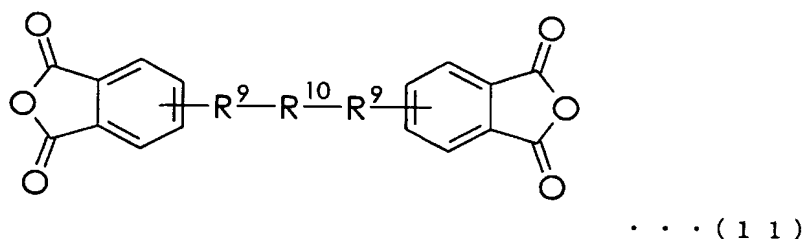
[0118] <酸二無水物成分>

本発明において好適に用いられる(E-1)可溶性ポリイミド樹脂では、原料のうち、酸二無水物成分としては酸二無水物であれば特に限定されることはないが、具体的には、例えば、2, 2'-ヘキサフルオロプロピリデンジフタル酸二無水物、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンジベンゾエート-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸二無水物、ブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 3-ジメチル-1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸、1, 2, 3, 4-シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物、3, 5, 6-トリカルボキシノルボナン-2-酢酸二無水物、2, 3, 4, 5-テトラヒドロフランテトラカルボン酸二無水物、5-(2, 5-ジオキソテトラヒドロフル) -3-メチル-3-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸二無水物、ビスクロ[2, 2, 2]-オクト-7-エン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物等の脂肪族または脂環式テトラカルボン酸二無水物;ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4,

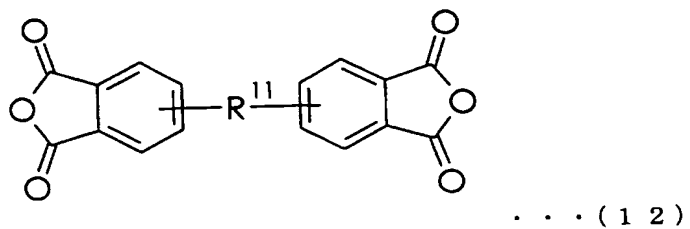
4'-ジメチルジフェニルシランテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-テトラフェニルシランテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-フランテトラカルボン酸二無水物、4, 4'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルスルフィド二無水物、4, 4'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルスルホン二無水物、4, 4'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルプロパン二無水物、3, 3', 4, 4'-パーフルオロイソプロピリデンジフタル酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ビス(フタル酸)フェニルホスフィンオキサイド二無水物、p-フェニレンービス(トリフェニルフタル酸)二無水物、m-フェニレンービス(トリフェニルフタル酸)二無水物、ビス(トリフェニルフタル酸)-4, 4'-ジフェニルエーテル二無水物、ビス(トリフェニルフタル酸)-4, 4'-ジフェニルメタン二無水物等の芳香族テトラカルボン酸二無水物;等を挙げることができる。これらのテトラカルボン酸二無水物は、単独で用いてもよいし、2種以上を適宜組み合わせ用いてもよい。

[0119] 特に、耐熱性と機械特性とを高次元で発現するためには、次に示す一般式(11)または(12)

[0120] [化21]

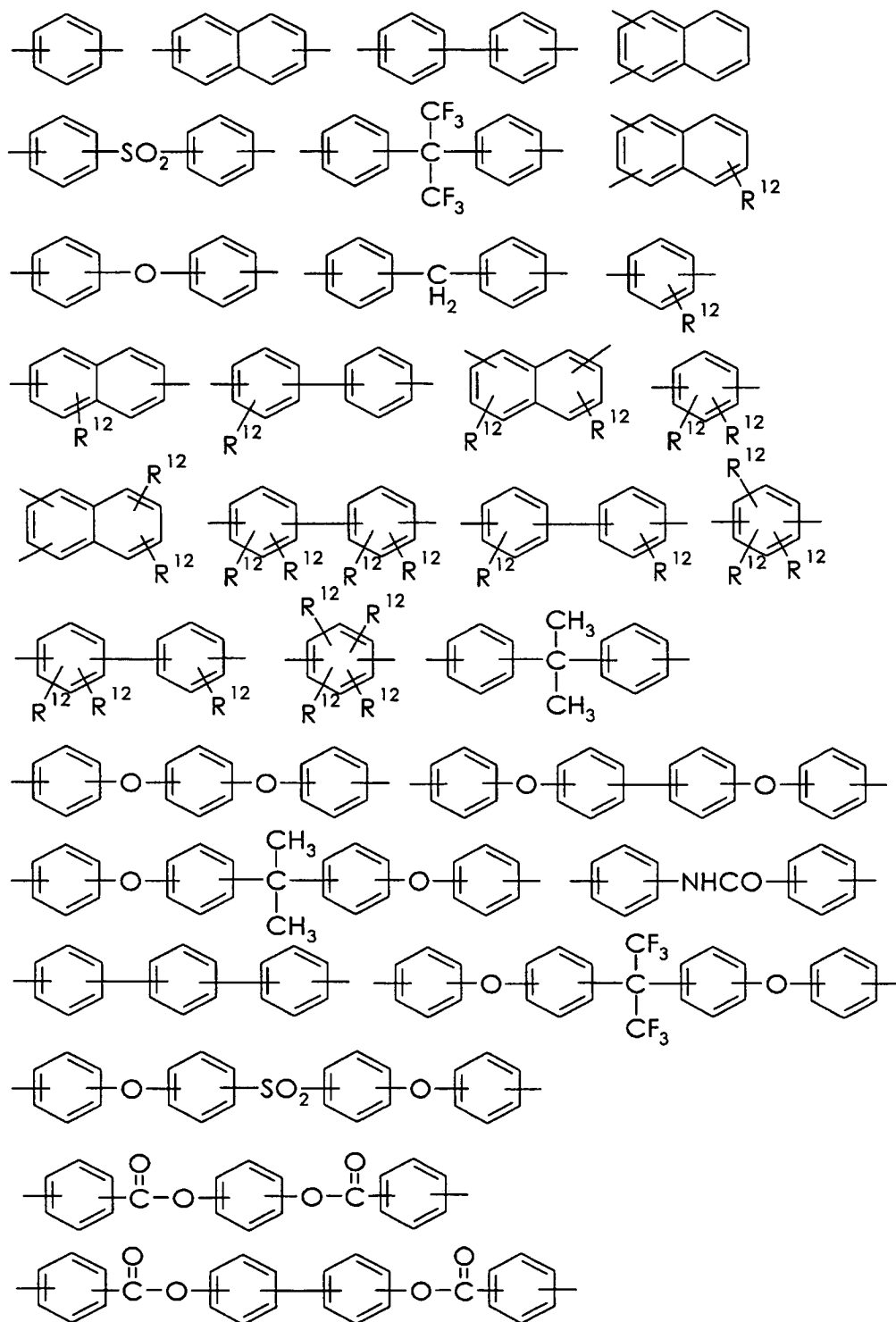


[0121] [化22]



(ただし、式中 R^9 は、エステル結合またはエーテル結合を示し、 R^{10} は2価の有機基であり、特に一般式群(13)

[0122] [化23]



... (13)

(ただし、式中 R^{12} は、水素、ハロゲン、メキシまたは炭素数1～16のアルキル基を示

す。)

より選択される構造であることが望ましい。また、式中 R^{11} は、直接結合、 $-O-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-(C=O)-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ または $-SO_2-$ を示す。)

で表される構造の酸二無水物を用いることが望ましい。

- [0123] 有機溶媒への溶解性の高い可溶性ポリイミド樹脂を得るためには、一般式(11)または(12)で表される化合物中、2, 2'-ヘキサフルオロプロピリデンジフタル酸二無水物、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、4, 4-(4, 4'-イソプロピリデンジフェノキシ)ビスフタル酸無水物、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンジベンゾエート-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸二無水物を一部用いることが望ましい。

[0124] <ジアミン成分>

本発明において好適に用いられる(E-1)可溶性ポリイミド樹脂では、原料のうち、ジアミン成分としてはジアミンであれば特に限定されない。ただし、感光性樹脂を現像するために用いられる現像液が、環境に対する影響から有機溶媒系の現像液から水溶液系特にアルカリ水溶液系の現像液に代わってきているため、アルカリ水溶液系の現像液で現像できるように、本実施の形態では、可溶性ポリイミド樹脂の原料となるジアミン成分として、分子内にカルボキシル基または水酸基を1個または2個有するジアミン(説明の便宜上、ヒドロキシジアミンと称する)を用いることが好ましい。これによりカルボキシル基または水酸基を有する可溶性ポリイミド樹脂を得ることができ、アルカリ水溶液で現像することが可能となる。

- [0125] 上記ヒドロキシジアミンのうち、カルボキシル基を2個有するジアミンとしては、カルボキシル基を2個有していれば特に限定されるものではないが、具体的には、例えば、2, 5-ジアミノテレフタル酸等のジアミノフタル酸類; 3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジカルボキシビフェニル、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジカルボキシビフェニル、4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ジカルボキシビフェニル、4, 4'-ジアミノ-2, 2', 5, 5'-テトラカルボキシビフェニル等のカルボキシビフェニル化合物類; 3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジカルボキシジフェニルメタン、2, 2-ビス[3-アミノ-4-カルボキシフェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-アミノ-3-カルボキシフェニル]プロパン、2, 2-ビス[3-アミノ-4-カルボキシフェニル]

ル]ヘキサフルオロプロパン、4, 4'-ジアミノ-2, 2', 5, 5'-テトラカルボキシジフェニルメタン等のカルボキシジフェニルメタン等のカルボキシジフェニルアルカン類; 3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジカルボキシジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジカルボキシジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ジカルボキシジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノ-2, 2', 5, 5'-テトラカルボキシジフェニルエーテル等のカルボキシジフェニルエーテル化合物; 3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジカルボキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジカルボキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ジカルボキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノ-2, 2', 5, 5'-テトラカルボキシジフェニルスルホン等のジフェニルスルホン化合物; 2, 2-ビス[4-(4-アミノ-3-カルボキシフェノキシ)フェニル]プロパン等のビス[(カルボキシフェノキシ)フェニル]アルカン化合物類; 2, 2-ビス[4-(4-アミノ-3-カルボキシフェノキシ)フェニル]スルホン等のビス[(カルボキシフェノキシ)フェニル]スルホン化合物; 等を挙げることができる。これらカルボキシル基を2個有するジアミンは、単独で用いてもよいし、2種以上を適宜組み合わせ用いてもよい。

[0126] また、本発明の(E-1)可溶性ポリイミド樹脂のCOOH当量(カルボン酸当量)は、300-3000であることが望ましい。これは、前述のカルボキシル基を有するジアミンを(E-1)可溶性ポリイミド樹脂の原料として用いることにより実現される。(E-1)可溶性ポリイミド樹脂の好ましいカルボン酸当量としては、350-2500であり、さらに好ましくは、350-2000である。カルボン酸当量が、3000を超えると、水溶液系のアルカリ現像液に溶解しにくくなり、現像時間が長くなるため望ましくない。なお、ここでいうカルボン酸当量とはカルボン酸1個当たりの平均分子量のことを指す。例えば、1g中に5ミリモルのカルボン酸があればカルボン酸当量は200である。また、例えば、平均繰返し単位1000の樹脂において、平均繰返し単位当たりカルボン酸が2個あればカルボン酸当量は500となる。

[0127] なお、カルボキシル基を2個以上含有するジアミンを用いた場合には、300以下のカルボン酸当量を実現可能であるものの、溶解性の高い構造とするにはある程度分子量の大きなモノマーを用いる必要があるため、300以上であることが好ましい。

[0128] 上述の好ましいカルボン酸当量を実現するには、分子内にカルボキシル基を2個

以上有するジアミンを用いることが望ましい。このジアミンを用いることにより、別種のジアミンを共重合した場合であっても所定のカルボン酸当量を実現することが可能になり、物性の設計が容易になるため望ましい。前述のカルボン酸当量を満足すれば、3, 5-ジアミノ安息香酸等のカルボキシル基を1個有するジアミンを用いることもできる。

[0129] また、上記ヒドロキシジアミンのうち、水酸基を2個有するジアミンとしては、水酸基を2個有していれば特に限定されるものではないが、具体的には、例えば、4, 6-ジアミノルソルシノール、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシビフェニル、4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ジヒドロキシビフェニル、4, 4'-ジアミノ-2, 2', 5, 5'-テトラヒドロキシビフェニル等のヒドロキシビフェニル化合物類; 3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ジヒドロキシジフェニルメタン、2, 2-ビス[3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル]プロパン、2, 2-ビス[3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル]ヘキサフルオロプロパン、4, 4'-ジアミノ-2, 2', 5, 5'-テトラヒドロキシジフェニルメタン等のヒドロキシジフェニルメタン等のヒドロキシジフェニルアルカン類; 3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノ-2, 2', 5, 5'-テトラヒドロキシジフェニルエーテル等のヒドロキシジフェニルエーテル化合物; 3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノ-2, 2', 5, 5'-テトラヒドロキシジフェニルスルホン等のジフェニルスルホン化合物; 2, 2-ビス[4-(4-アミノ-3-ヒドロキシフェノキシ)フェニル]プロパン等のビス[(ヒドロキシフェノキシ)フェニル]アルカン化合物類; 4, 4'-ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェノキシ)ビフェニル等のビス(ヒドロキシフェノキシ)ビフェニル化合物類; 2, 2-ビス[4-(4-アミノ-3-ヒドロキシフェノキシ)フェニル]スルホン等のビス[(ヒドロキシフェノキシ)フェニル]スルホン化合物; 4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ジヒドロキシジフェニルメタン、

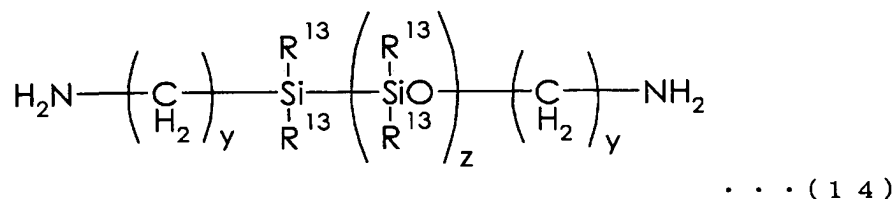
2, 2'-ビス[3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル]プロパン、4, 4'-ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェノキシ)ビフェニル等のビス(ヒドロキシフェノキシ)ビフェニル化合物類等を挙げることができる。これら水酸基を2個有するジアミンは、単独で用いてもよいし、2種以上を適宜組み合わせ用いてもよい。

[0130] また、上記ヒドロキシジアミンとして、水酸基を1個有するジアミンを用いることもできる。具体的には、例えば、2, 4-ジアミノフェノール等のジアミノフェノール類等を挙げることができる。

[0131] また、本発明の(E-1)可溶性ポリイミド樹脂の好ましいOH当量(水酸基当量)は、250〜3000であり、さらに好ましい水酸基当量は、300〜2000であり、最も好ましい水酸基当量は、300〜1500である。水酸基当量が3000を超えると、アルカリ水溶液に溶けにくくなり、現像が困難になるため好ましくない。また、水酸基当量が250より小さいと、耐熱性が低下したり、吸水性の水酸基が多いために吸湿しやすくなり好ましくない。なお、ここでいう水酸基当量とは水酸基1個当たりの平均分子量のことを指す。例えば、1g中に5ミリモルの水酸基があれば水酸基当量は200である。また、例えば、平均繰り返し単位1000の樹脂において、平均繰り返し単位当たり水酸基が2個あれば水酸基当量は500となる。

[0132] また、(E-1)可溶性ポリイミド樹脂の原料となるジアミン成分としては、上記ヒドロキシジアミンの他に、シロキサン結合(−Si−O−)を含むジアミン(説明の便宜上、シロキサンジアミンと称する)が用いられることが好ましい場合がある。上記シロキサンジアミンとしては、具体的には、例えば、次に示す一般式(14)

[0133] [化24]



(ただし、式中 R^{13} は、炭素数1〜12のアルキル基またはフェニル基を示し、 y は1〜40の整数を示し、 z は1〜20の整数を示す。)

で表される化合物を挙げることができる。このようなシロキサンジアミンを用いれば、得られる(E-1)可溶性ポリイミド樹脂において、有機溶媒への溶解性を向上させることができる。さらに、一般式(14)で表されるシロキサンジアミンを用いた場合には、柔軟性・溶解性の高い可溶性ポリイミド樹脂が得られるため望ましい。

[0134] 上記一般式(14)の式中、 R^{13} の好ましい例としては、メチル基、エチル基、フェニル基を挙げることができる。中でも特に好ましいのはメチル基である。また、 z は2〜10の整数であることがより好ましく、2〜5の整数であることが特に好ましい。 y は、4〜30の整数であることがより好ましく、5〜20の整数であることがさらに好ましく、8〜15の整数であることが特に好ましい。 y の値の範囲は、可溶性ポリイミド樹脂の物性に与える影響が大きいため、 y の値が小さい場合には、得られた可溶性ポリイミド樹脂の可とう性が乏しくなり、また大きすぎる場合には可溶性ポリイミド樹脂の耐熱性が損なわれる傾向にある。また、上記シロキサンジアミンは、全ジアミン成分中、5〜70モル%用いることが好ましく、10〜50モル%用いることがさらに好ましい。

[0135] また、(E-1)可溶性ポリイミド樹脂の原料となるジアミン成分としては、ジアミンであれば特に限定されず、上記ヒドロキシジアミンやシロキサンジアミン以外の他のジアミンであってもよい。他のジアミンとしては、具体的には、例えば、*p*-フェニレンジアミン、*m*-フェニレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルエタン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、1, 5-ジアミノナフタレン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、5-アミノ-1-(4'-アミノフェニル)-1, 3, 3'-トリメチルインダン、6-アミノ-1-(4'-アミノフェニル)-1, 3, 3'-トリメチルインダン、4, 4'-ジアミノベンズアニリド、3, 5-ジアミノ-3'-トリフルオロメチルベンズアニリド、3, 5-ジアミノ-4'-トリフルオロメチルベンズアニリド、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、2, 7-ジアミノフルオレン、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、4, 4'-メチレンビス(2-クロロアニリン)、2, 2', 5, 5'-テトラクロロ-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2'-ジクロロ-4, 4'-ジアミノ-5, 5'-ジメトキシビフェニル、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル、4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)ビフェニル、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノ

キシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)-ビフェニル、1, 3'-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、9, 9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン、4, 4'-(p-フェニレンイソプロピリデン)ビスアニリン、4, 4'-(m-フェニレンイソプロピリデン)ビスアニリン、2, 2'-ビス[4-(4-アミノ-2-トリフルオロメチルフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、4, 4'-ビス[4-(4-アミノ-2-トリフルオロメチル)フェノキシ]-オクタフルオロビフェニル等の芳香族ジアミン;ジアミノテトラフェニルチオフェン等の芳香環に結合された2個のアミノ基と当該アミノ基の窒素原子以外のヘテロ原子とを有する芳香族ジアミン;1, 1-メタキシリレンジアミン、1, 3-プロパレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、4, 4-ジアミノヘプタメチレンジアミン、1, 4-ジアミノシクロヘキサン、イソフォロレンジアミン、テトラヒドロジシクロペンタジエニレンジアミン、ヘキサヒドロ-4, 7-メタノインダニレンジメチレンジアミン、トリシクロ[6, 2, 1, 02, 7]-ウンデシレンジメチルジアミン、4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシルアミン)等の脂肪族ジアミンおよび脂環式ジアミン;等を挙げることができる。これらの他のジアミンは単独で用いてもよいし、2種以上を適宜組み合わせて用いてもよい。

[0136] 芳香族ジアミンを用いる場合、m-位(3-)にアミノ基を持つジアミンを用いれば、g線・i線領域での可溶性ポリイミド樹脂自体の光の吸収が小さくなる傾向にあり、感光性樹脂組成物を設計する際に有利である。

[0137] <(E-1) 可溶性ポリイミド樹脂の合成>

本発明で用いられる上記(E-1)可溶性ポリイミド樹脂は、公知の方法で製造することができる。具体的には、上記(E-1)可溶性ポリイミド樹脂の合成方法(製造方法)は、用いられる原料の違いによって、大きく次の2つの方法に分けることができる。

[0138] まず第1の方法は、原料(モノマー成分)として、酸二無水物成分およびジアミン成分を用いる場合の方法であり、これらモノマー成分を重縮合させて前駆体であるポリアミド酸(ポリアミック酸)を合成し、これをさらに化学的または熱的に脱水環化(イミド化)させるという二段階の方法である。一方、第2の方法は、原料として、酸二無水物成分およびイソシアネート成分を用いる場合の方法であり、これらモノマー成分を重

合してポリイミド樹脂を得るという一段階の方法である。

[0139] 以下の説明では、第1の方法におけるポリアミド酸の合成(製造)およびポリアミド酸のイミド化と、第2の方法とをそれぞれ順に詳述する。

[0140] <第1の方法におけるポリアミド酸の合成(製造)方法>

ポリアミド酸の合成(製造)方法は、少なくとも1種の酸二無水物を含んでなる酸二無水物成分と、少なくとも1種のジアミンを含んでなるジアミン成分とを有機溶媒中で反応させる方法である。このとき、上記酸二無水物成分とジアミン成分とは実質的に等モルとなるように配合する。したがって、1種類のための酸二無水物およびジアミンを用いる場合は、互いに等モルとなるように配合すればよいし、2種以上の酸二無水物および2種以上のジアミンを用いる場合、酸二無水物成分の全量(複数の酸二無水物の全量)とジアミン成分の全量(複数のジアミンの全量)とを実質的に等モルとなるように配合すればよい。複数の酸二無水物およびジアミンを用いる場合には、ポリアミド酸共重合体を任意に得ることができる。

[0141] 上記ポリアミド酸の合成において、各モノマー成分を反応させる方法は特に限定されるものではないが、一般的には、有機溶媒中に、実質的に等モル量の酸二無水物成分およびジアミン成分を溶解させた後、各種反応条件を制御しながら重合が完了するまで攪拌する方法が用いられる。この方法により有機溶媒にポリアミド酸が溶解してなる溶液(以下、ポリアミド酸溶液と称する)を得ることができる。

[0142] 上記酸二無水物成分およびジアミン成分を添加する順序としては、例えば、(1)ジアミン成分を有機溶媒に溶解させ、その後、酸二無水物成分を添加する、(2)酸二無水物成分を有機溶媒に溶解させ、その後、ジアミン成分を添加する、(3)有機溶媒中に適量のジアミン成分を加えて溶解させ、続いて、ジアミン成分に対してモル比で過剰となる酸二無水物成分を加え、加えた酸二無水物成分の過剰量に相当する量のジアミン成分を添加する、等の方法を挙げることができるが特に限定されるものではない。なお、ここでいう「溶解」とは、溶媒が溶質を完全に溶解した状態だけではなく、溶質が溶媒中に均一に分散または拡散して、実質的に溶解している状態と同じ状態となる場合を含むものとする。

[0143] 上記ポリアミド酸の合成反応における合成条件は特に限定されるものではなく、上

記モノマー成分を重合させることによってポリアミド酸を十分に合成できる条件であればよい。本発明では、合成条件のうち、温度条件、反応時間、使用する有機溶媒については、次に示すように規定すると好ましい。

- [0144] まず、上記ポリアミド酸の合成反応における温度条件は、酸二無水物成分とジアミン成分とを重合させることができる温度範囲であれば特に限定されるものではないが、その上限は80℃以下であることが好ましく、50℃以下であることがより好ましく、30℃以下であることがさらに好ましく、20℃以下であることが特に好ましい。また、その下限は、-20℃以上であることが好ましい。80℃を超える温度の場合には、ポリアミド酸が分解してしまうおそれがあり、-20℃より低い温度の場合には、重合反応の進行が遅くなってしまう。
- [0145] 次に、上記ポリアミド酸の合成反応における反応時間は、酸二無水物成分とジアミン成分との重合反応を完了させることができる時間であれば特に限定されるものではないが、その上限は一般的に50時間であれば十分であり、12時間以下であってもよい。一方、その下限は、30分以上であることが好ましく、3時間以上であることがより好ましい。
- [0146] 次に、上記ポリアミド酸の合成反応に使用する有機溶媒は、ポリアミド酸を十分に溶解できる溶媒であれば特に限定されるものではないが、通常は有機極性溶媒が用いられる。さらに、ポリアミド酸を合成する時の粘度の増加を抑制して攪拌しやすくする点や、得られる(E-1)可溶性ポリイミド樹脂を乾燥させやすくする点等から、ポリアミド酸を良好に溶解することができ、かつ、なるべく沸点の低い有機極性溶媒を選択することが好ましい。これによって、(E-1)可溶性ポリイミド樹脂の製造工程の効率化を図ることが可能となる。
- [0147] ポリアミド酸の合成反応に使用する上記有機極性溶媒としては、具体的には、例えば、N, N-ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド等のスルホキシド系溶媒; N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジエチルホルムアミド等のホルムアミド系溶媒; N, N-ジメチルアセトアミドやN, N-ジエチルアセトアミド等のアセトアミド系溶媒; N-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-2-ピロリドン等のピロリドン系溶媒; フェノール、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、キシレノール、ハロゲン化フェノール、カテ

コール等のフェノール系溶媒;テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系溶媒;メタノール、エタノール、ブタノール等のアルコール系溶媒;ブチルセロソルブ等のセロソルブ系溶媒;ヘキサメチルホスファミド、 γ -ブチロラクトン等を挙げることができるが特に限定されるものではない。

- [0148] 上記各有機極性溶媒は、単独で用いてもよいし、2種類以上を適宜混合して用いてもよい。さらに、必要に応じて、上記各有機極性溶媒と、キシレンまたはトルエン等の芳香族炭化水素とを組み合わせ用いてもよい。
- [0149] 上記合成方法により得られるポリアミド酸溶液の具体的な条件は特に限定されるものではないが、対数粘度については、次に示す範囲内とすることが好ましい。すなわち、ポリアミド酸を0.5g/N-メチル-2-ピロリドン100mlの濃度溶液とした場合に、30℃における対数粘度が0.2〜4.0(デシリットル/グラム)の範囲内であることが好ましく、0.3〜2.0(デシリットル/グラム)の範囲内であることがより好ましい。
- [0150] 本発明に用いられるポリアミド酸は、上記のように、有機溶剤中にて酸二無水物成分とジアミン成分とを反応させることにより得られる。この反応は、アルゴンまたは窒素等の不活性雰囲気中において、ジアミン成分を有機溶媒中に溶解またはスラリー状に拡散させた後に、酸二無水物を添加することによっても行うことができる。添加する酸二無水物は、有機溶媒中に溶解またはスラリー状に拡散させた状態のものか、または固体の状態のものを用いればよい。この場合、反応温度は、-20℃〜90℃が望ましく、反応時間は30分から24時間程度であることが望ましい。
- [0151] また、本発明に用いられるポリアミド酸の平均分子量は、5000〜1000000であることが望ましい。平均分子量が5000未満では、できあがったポリイミド組成物の分子量も低くなり、そのポリイミド組成物をそのまま樹脂として用いても樹脂が脆くなる傾向にある。一方、平均分子量が1000000を越える場合には、ポリアミド酸ワニスの粘度が高くなりすぎるため取扱いが難しくなる傾向にある。また、このポリイミド組成物に各種の有機添加剤、無機のフィラー類、または各種の強化材を混合することも可能である。
- [0152] <第1の方法におけるポリアミド酸のイミド化>
本発明で用いられる(E-1)可溶性ポリイミド樹脂は、上記合成方法により得られた

ポリアミド酸をイミド化することにより得られる。このイミド化の具体的な手法としては、特に限定されるものではないが、例えば、熱的手法または化学的手法により、ポリアミド酸溶液中のポリアミド酸を脱水閉環することによって行われる。ここでいう熱的手法とは、ポリアミド酸溶液を熱処理して脱水する方法であり、化学的手法とは、脱水剤を用いて脱水する方法である。これらの手法の他、減圧下で加熱処理を行うことによりイミド化する方法もある。

[0153] (1) 熱的手法

上記熱的手法は、加熱によってポリアミド酸を脱水閉環する方法であれば特に限定されるものではない。具体的には、例えば、上記ポリアミド酸溶液を加熱処理することによってイミド化反応を進行させ、同時に溶媒を蒸発させる等の方法を挙げることができる。加熱処理の条件は特に限定されるものではないが、加熱温度が300℃以下であり、加熱時間が約5分～10時間の範囲内であることが好ましい。熱的手法としては、例えば、共沸溶媒を用いた共沸法を挙げることができる。また、トルエンやキシレン等の還流による熱環化法等も用いることができる。

[0154] 共沸溶媒を用いた共沸法によるイミド化は、ポリアミド酸溶液にトルエン・キシレン等の水と共沸する溶媒を加え、170～200℃に昇温して、ポリアミド酸を脱水閉環することにより生成してくる水を積極的に系外へ除去しながら、1時間～5時間程度反応させることにより行うことができる。反応終了後、メタノール等のアルコール溶媒中にて生成物を沈殿させ、必要に応じてアルコール溶媒にて洗浄を行ったのち、乾燥を行うことによって(G-1)可溶性ポリイミド樹脂を得ることができる。

[0155] また、熱的手法によるイミド化の他の方法として、ガラス板、金属板、PET(ポリエチレンテレフタレート)等のフィルム状支持体に、ポリアミド酸溶液を流延または塗布した後、80℃～300℃の範囲内で熱処理を行うことによっても(G-1)可溶性ポリイミド樹脂を得ることができる。

[0156] なお、上記の加熱時間は、脱水閉環を行うポリアミド酸溶液の処理量や加熱温度により異なるが、一般的には、処理温度が最高温度に達してから1分～5時間の範囲で行うことが好ましい。この熱的手法により、(E-1)可溶性ポリイミド樹脂を得ることができる。

[0157] (2)化学的手法

上記化学的手法は、例えば、上記ポリアミド酸溶液に、化学量論量以上の脱水剤と触媒とを加えることによって、脱水反応および有機溶媒の蒸発を行う方法を挙げることができる。反応終了後、メタノール等のアルコール溶媒中にて生成物を沈澱させ、必要に応じてアルコール溶媒にて洗浄を行った後、乾燥を行う。この化学的手法により、(E-1)可溶性ポリイミド樹脂を得ることができる。

[0158] 上記脱水剤としては、具体的には、例えば、無水酢酸、無水プロピレン等の脂肪族酸無水物；無水安息香酸等の芳香族酸無水物；N, N'-ジシクロヘキシルカルボジイミド、N, N'-ジイソプロピルカルボジイミド等のカルボジイミド類；等を挙げることができる。また、上記触媒としては、具体的には、例えば、トリエチルアミン、トリメチルアミン等の脂肪族第3級アミン類；ジメチルアニリン等の芳香族第3級アミン類；ピリジン、 α -ピコリン、 β -ピコリン、 γ -ピコリン、イソキノリン、イミダゾール等の複素環式第3級アミン類；等を挙げることができる。

[0159] 上記化学的手法の条件は特に限定されるものではないが、反応温度は100℃以下であることが好ましく、反応時間は、約1分～50時間の範囲内であることが好ましい。また、有機溶媒の蒸発の条件も特に限定されるものではないが、加熱温度は200℃以下であることが好ましく、加熱時間は約5分～12時間の範囲内であることが好ましい。

[0160] なお、上記にて得られる(G-1)可溶性ポリイミド樹脂が水酸基を有する場合には、脱水剤として加える酸無水物と水酸基との反応が考えられるため、用いる酸無水物は化学量論的にイミド化に必要な最低限の量にすることが好ましい。

[0161] (3)減圧下での加熱処理

熱的手法および化学的手法以外の方法の一つとして、上記減圧下での加熱処理によるイミド化(説明の便宜上、減圧加熱手法と称する)が挙げられる。この減圧加熱手法によっても(E-1)可溶性ポリイミド樹脂を得ることができる。減圧加熱手法における処理条件としては、イミド化が実施できる条件であれば特に限定されるものではないが、処理条件のうち、加熱条件および圧力条件は次に示すように規定すると好ましい。

- [0162] まず、加熱条件は、80〜400℃の範囲内であればよいが、効率よくイミド化および脱水を行うためには、その下限を100℃以上とすることが好ましく、120℃以上とすることがより好ましい。一方、加熱処理における最高温度(上限)は、得られる(E-1)可溶性ポリイミド樹脂の熱分解温度以下とすることが好ましい。したがって、加熱の上限は、通常、イミド化の完結温度である約250〜350℃、好ましくは約180〜350℃の範囲内に設定されることが好ましい。
- [0163] 次に、圧力条件は低圧であればとくに限定されるものではないが、具体的には、0.001〜0.9気圧の範囲内であることが好ましく、0.001〜0.8気圧の範囲内であることがより好ましく、0.001〜0.7気圧の範囲内であることがさらに好ましい。換言すれば、減圧加熱手法における圧力の上限は1気圧未満であればよく、0.9気圧以下が好ましく、0.8気圧以下がより好ましく、0.7気圧以下がさらに好ましい。一方、下限は特に限定されるものではないが0.001気圧以上であればよい。
- [0164] 上記減圧加熱手法によりポリアミド酸をイミド化する方法では、イミド化によって生成する水を積極的に系外に除去することができる。そのため、ポリアミド酸の加水分解を抑制することができる。また、ポリアミド酸の原料である酸二無水物成分には、不純物として、片側開環物または両側開環物が含まれているが、減圧加熱手法を用いることにより、これら片側開環物または両側開環物を閉環させることができる。その結果、得られる(E-1)可溶性ポリイミド樹脂をより高分子量とすることができる。
- [0165] ここで、ポリアミド酸溶液を減圧下で加熱乾燥して直接イミド化する具体的な方法について説明する。
- [0166] ポリアミド酸溶液をイミド化する方法は、上述のように、減圧下で加熱乾燥可能な方法であればよいが、例えば、バッチ式の方法として真空オーブンを利用した加熱乾燥による方法、または連続式の方法として減圧装置の付随した2軸または3軸押出し機を利用した加熱乾燥による方法を用いることによりイミド化することができる。これらの方式は、生産量等を考慮して選択すればよい。
- [0167] 上記の減圧装置の付随した2軸または3軸押出し機とは、熱可塑性樹脂を加熱溶融して押出しを行う一般的な溶融押出し機に、減圧して溶媒を除去する装置を付随させたものである。2軸または3軸の押出し機を用いることにより、ポリアミド酸溶液は

押し出し機により混練され、溶媒とイミド化時に生成した水とが除去されて、(E-1) 可溶性ポリイミド樹脂を得ることができる。

[0168] このようにすれば、カルボン酸当量が300～3000である本発明の(E-1) 可溶性ポリイミド樹脂、または水酸基当量が250～3000である本発明の(E-1) 可溶性ポリイミド樹脂を得ることができる。また、カルボキシル基または水酸基を有することにより、アルカリ水溶液に可溶な可溶性ポリイミド樹脂を提供することができる。

[0169] また、フッ素系樹脂によるコーティング等の離型処理を施した容器に直接ポリアミド酸溶液を入れ、減圧下で加熱乾燥することによって、ポリアミド酸の脱水閉環を行うこともできる。

[0170] (4) 溶媒を蒸発させない固形化手法

上記の熱的手法および化学的手法、あるいは減圧加熱手法では、イミド化の過程で溶媒を蒸発させるようになっているが、例えば、熱的手法や化学的手法では、溶媒を蒸発させないで固形の(E-1) 可溶性ポリイミド樹脂を得る手法もある。具体的には、この手法では、上記熱的手法または化学的手法によって得られる(E-1) 可溶性ポリイミド樹脂の溶液を、貧溶媒中に加え、ポリイミド樹脂を析出させ、乾燥することにより、固形の(E-1) 可溶性ポリイミド樹脂を得る。

[0171] この手法で用いられる貧溶媒としては、得られた(E-1) 可溶性ポリイミド樹脂の溶液の溶媒とは良好に混合するが、(E-1) 可溶性ポリイミド樹脂は溶解しにくい性質の溶媒であれば特に限定されるものではないが、具体的には、例えば、アセトン、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ベンゼン、メチルセロソルブ(登録商標)、メチルエチルケトン、水等を挙げることができる。

[0172] この方法によれば、貧溶媒中で(E-1) 可溶性ポリイミド樹脂を析出させるので、固形の(E-1) 可溶性ポリイミド樹脂が得られるだけでなく、不純物を除去して精製することもできる。不純物としては、未反応のモノマー成分(酸二無水物・ジアミン)、無水酢酸やピリジン(化学的手法の場合)、トルエンやキシレン(熱的手法の場合)が挙げられる。貧溶媒で析出する手法では、これら不純物を除去して精製・乾燥することができるので、得られる(E-1) 可溶性ポリイミド樹脂の品質を向上することが可能となる。

[0173] <第2の方法>

(E-1) 可溶性ポリイミド樹脂を合成(製造)する第2の方法は、少なくとも1種の酸二無水物を含んでなる酸二無水物成分と、少なくとも1種のジイソシアネートを含んでなるイソシアネート成分とを有機溶媒中で反応させる方法である。このとき、上記第1の方法におけるポリアミド酸の合成と同様に、酸二無水物成分とイソシアネート成分とは実質的に等モルとなるように配合すればよい。

[0174] 上記第2の方法において、各モノマー成分を反応させる方法は特に限定されるものではないが、一般的には、上記ポリアミド酸の合成と同様に、有機溶媒中に、実質的に等モル量の酸二無水物成分およびイソシアネート成分を溶解させた後、各種反応条件を制御しながら重合が完了するまで攪拌する方法が用いられる。この方法により有機溶媒にポリイミド酸が溶解してなる溶液(可溶性ポリイミド溶液)を1段階で得ることができる。

[0175] 各モノマー成分の反応は、無触媒でも行うことができるが、イソシアネート成分と活性水素化合物との反応に対する触媒を用いることが好ましい。この触媒としては、例えば、3級アミン類、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物、あるいはコバルト、チタニウム、錫、亜鉛などの金属、半金属化合物等を挙げることができる。なお、第2の方法において酸二無水物成分およびイソシアネート成分を添加する順序も特に限定されるものではなく、上記ポリアミド酸の合成方法に順ずればよい。

[0176] 上記第2の方法において、(E-1) 可溶性ポリイミド樹脂を合成する合成条件は特に限定されるものではなく、上記モノマー成分を重合させることによってポリイミドを十分に合成できる条件であればよい。本発明では、合成条件のうち、温度条件、使用する有機溶媒については、次に示すように規定すると好ましい。

[0177] まず、上記第2の方法の合成反応における温度条件は、酸二無水物成分とイソシアネート成分とを重合させることができる温度範囲であれば特に限定されるものではないが、通常は、50〜220℃の範囲内であることが好ましい。なお、反応時間も特に限定されるものではない。

[0178] 次に、上記第2の方法の合成反応に使用する有機溶媒は、得られる(E-1) 可溶性ポリイミド樹脂を十分に溶解できる溶媒であれば特に限定されるものではないが、上

記ポリアミド酸の合成の場合と同様に、合成時の粘度の増加を抑制して攪拌しやすくする点や、得られる(E-1)可溶性ポリイミド樹脂を乾燥させやすくする点等から、ポリイミドを良好に溶解することができ、かつ、なるべく沸点の低い有機溶媒を選択することが好ましい。これによって、(E-1)可溶性ポリイミド樹脂の製造工程の効率化を図ることが可能となる。

- [0179] 第2の方法の合成反応に使用することができる上記有機溶媒としては、具体的には、例えば、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、N、N-ジエチルアセトアミド、N、N-ジメチルメトキシアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ヘキサメチルホスファミド等のアミド系有機溶媒；N-メチルカプロラクタム等のラクタム系有機溶媒；1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、テトラメチル尿素等の尿素系有機溶媒；1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ビス(2-メトキシエチル)エタン、ビス[2-(2-メトキシエトキシ)エタン]等の炭化水素系有機溶媒；ビス(2-メトキシエチル)エーテル、ビス[2-(2-メトキシエトキシ)エチル]エーテル、1, 3-ジオキサン、1, 4-ジオキサン、テトラヒドロフラン、ジグライム等のエーテル系有機溶媒；γ-ブチロラクトン等のエステル系有機溶媒；ピリジン、ピコリン等のピリジン系有機溶媒；ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホン、スルホラン等の硫黄系有機溶媒；ニトロメタン、ニトロエタン、ニトロベンゼン等のニトロ系有機溶媒；アセトニトリル等のニトリル系有機溶媒；等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない、これら有機溶媒は単独で用いてもよいし、2種以上を適宜組み合わせ用いてもよい。

[0180] <可溶性ポリイミド溶液>

本発明における感光性樹脂組成物の調製では、得られた(E-1)可溶性ポリイミド樹脂を所望の有機溶媒に溶解させることにより、可溶性ポリイミド溶液として用いることができる。可溶性ポリイミド溶液に用いられる有機溶媒としては、得られた(E-1)可溶性ポリイミド樹脂を溶解することができる有機溶媒であれば特に限定されるものではないが、例えば、上述したポリアミド酸の合成反応に使用する有機極性溶媒を挙げることができる。これら有機溶媒は単独で用いてもよいし、2種類以上を適宜組み合わせ用いてもよい。

- [0181] 上記可溶性ポリイミド溶液の濃度は特に限定されるものではなく、得られる感光性

樹脂組成物の用途(使用目的)や使用方法等によって適宜決定すればよいが、通常は1〜30重量%の範囲内であればよい。また、可溶性ポリイミド溶液における粘度も特に限定されるものではないが、通常は、N-メチル-2-ピロリドン溶液とした場合に、30℃における対数粘度が0.1〜2.5(デシリットル/グラム)の範囲にあることが好ましい。対数粘度がこの範囲内であれば、一般的に見て(E-1)可溶性ポリイミド樹脂の分子量を好適な値とすることができる。

[0182] なお、本発明にかかる感光性樹脂組成物においては、少なくとも上記(E-1)可溶性ポリイミド樹脂が1種含まれていればよいが、(E-1)可溶性ポリイミド樹脂が2種以上含まれていてもよいし、それ以外のポリイミド樹脂が含まれていてもよい。また、この(E-1)可溶性ポリイミド樹脂としては、イミド化前の前駆体であるポリアミド酸であってもよい。耐熱性樹脂組成物や感光性樹脂組成物を調製する際に、各成分を配合する際に反応が起こりにくく安定性が高いことから、ポリアミド酸ではなくイミド化された(E-1)可溶性ポリイミド樹脂を用いることが好ましい。

[0183] 本発明に係る感光性樹脂組成物において、(E-1)可溶性ポリイミド樹脂の配合量は特に限定されるものではないが、感光性樹脂組成物の全量を100重量(質量)%としたとき、その下限は20重量%以上であることが好ましく、30重量%以上であることがより好ましい。一方、その上限は、80質量%以下であることが好ましく、60質量%以下であることがより好ましい。(E-1)可溶性ポリイミド樹脂の配合量がこのような範囲内であれば、感光性樹脂組成物の加工性や、当該感光性樹脂組成物を硬化させて得られる硬化樹脂(硬化物)の誘電特性や耐熱性等の諸物性を優れたものとすることができる。

[0184] <エポキシ変性ポリイミド樹脂>

上述のように、本発明で用いられる(E-1)可溶性ポリイミド樹脂は、水酸基またはカルボキシル基を有していることが好ましい。カルボキシル基を有する可溶性ポリイミド樹脂にエポキシ基を有するエポキシ化合物(説明の便宜上、可溶性ポリイミド樹脂に加えるエポキシ化合物を、PIエポキシ化合物と称する)を加えることにより、可溶性ポリイミド樹脂のカルボキシル基とPIエポキシ化合物のエポキシ基とが反応し、例えば、 $\text{CO-O-CH}_2\text{-CH(OH)-}$ の様に、エステル結合と2級水酸基とが生成する。このエ

ステル結合と2級水酸基とを有する化合物は、現像時に金属イオンを取り込みにくい
ため、電気特性を落とさないことを見出した。加えて、アルカリ水溶液にて現像できる
ことを見出した。よって、本発明の(E-1)可溶性ポリイミド樹脂は、可溶性ポリイミド
樹脂のカルボキシル基とエポキシ基とが反応して、エポキシ変性された可溶性ポリイ
ミド樹脂(以下、エポキシ変性ポリイミド樹脂と称する)とすることが望ましい。

[0185] すなわち、上記エポキシ変性ポリイミド樹脂は、カルボン酸当量が300〜3000の(E-1)可溶性ポリイミド樹脂を、エポキシ基を有するPIエポキシ化合物で変性し、エポキシ変性ポリイミド樹脂とすることが望ましい。エポキシ変性ポリイミド樹脂の原料となる(E-1)可溶性ポリイミド樹脂の好ましいカルボン酸当量としては、350〜2500、さらに好ましくは、350〜2000である。カルボン酸当量が、3000を超えると、水溶液系のアルカリ現像液に溶解しにくくなり、現像時間が長くなるため望ましくない。また、カルボキシル基を2個以上含有するジアミンを用いれば、300以下のカルボン酸当量を実現可能であるが、溶解性の高い構造とするにはある程度分子量の大きなモノマーを用いる必要があり、300以下にすることは困難である。

[0186] 前述のカルボン酸当量を実現するには、前述の分子内にカルボキシル基を2個以上有するジアミンを用いることが望ましい。このジアミンを用いることにより、所定のカルボン酸当量を実現する際、別種のジアミンを共重合することが可能になり、物性の設計が容易になるため望ましい。

[0187] なお、上記エポキシ変性ポリイミド樹脂の好ましい水酸基当量は、250〜3000であり、さらに好ましい水酸基当量は、300〜2000であり、最も好ましい水酸基当量は、300〜1500である。水酸基当量が3000より大きいと、アルカリ水溶液に溶けにくくなり、現像が困難になるため好ましくない。また、水酸基当量が250より小さいと、耐熱性が低下したり、吸水性の水酸基が多いために吸湿しやすくなるため好ましくない。

[0188] 次に、上記エポキシ変性ポリイミド樹脂の製造方法について説明する。前述のカルボキシル基を有する(E-1)可溶性ポリイミド樹脂を有機溶媒に溶かし、PIエポキシ化合物と(E-1)可溶性ポリイミド樹脂のカルボキシル基とを反応させることによりエポキシ変性ポリイミド樹脂が得られる。

[0189] 反応に用いられる有機溶媒は、エポキシ基とは反応せず、カルボキシル基を有する

(E-1) 可溶性ポリイミド樹脂を溶解するものであれば特に限定されない。具体的には、例えば、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシドなどのスルホキシド系溶媒；N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジエチルホルムアミドなどのホルムアミド系溶媒；N，N-ジメチルアセトアミド、N，N-ジエチルアセトアミドなどのアセトアミド系溶媒；N-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-2-ピロリドンなどのピロリドン系溶媒；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系溶媒；メタノール、エタノール、ブタノール等のアルコール系溶媒；ブチルセロソルブ等のセロソルブ系あるいはヘキサメチルホスホルアミド；γ-ブチロラクトン；等を挙げることができ、更にはキシレン、トルエンのような芳香族炭化水素も使用可能である。これらの溶媒は単独で用いてもよいし2種類以上を混合して用いてもよい。本発明で用いられるエポキシ変性ポリイミド樹脂は最終的には、溶媒を除去して用いられる場合が殆どであるので、なるべく沸点の低い溶媒を選択することも重要である。

[0190] <PIエポキシ化合物>

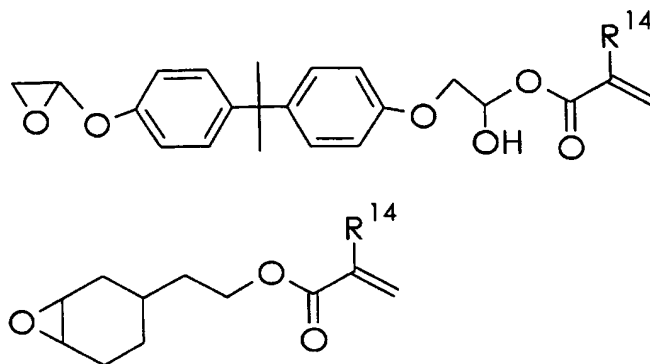
ここで、カルボキシル基を有する(E-1)可溶性ポリイミド樹脂と反応させるPIエポキシ化合物について説明する。好ましいPIエポキシ化合物としては、エポキシ基を2個以上有するエポキシ化合物や、エポキシ基と不飽和二重結合または不飽和三重結合とを有するエポキシ化合物が挙げられる。

[0191] 上記のエポキシ基を2個以上有するエポキシ化合物とは、エポキシ基を分子内に2個以上持っている化合物をいう。具体的には、例えば、エピコート828(商品名、油化シェル社製)等のビスフェノール樹脂；180S65(商品名、油化シェル社製)等のオルソクレゾールノボラック樹脂；157S70(商品名、油化シェル社製)等のビスフェノールAノボラック樹脂；1032H60(商品名、油化シェル社製)等のトリスヒドロキシフェニルメタンノボラック樹脂；ESN375(商品名、新日鐵化学社製)等のナフタレンアラルキルノボラック樹脂；テトラフェニロールエタン1031S(商品名、油化シェル社製)、YG D414S(商品名、東都化成)、トリスヒドロキシフェニルメタンEPPN502H(商品名、日本化薬)、特殊ビスフェノールVG3101L(商品名、三井化学)、特殊ナフトールNC7000(商品名、日本化薬)、TETRAD-X、TETRAD-C(商品名、三菱瓦斯化学社製)等のグリシジルアミン型樹脂；等が挙げられるが特に限定されるものではない。

。これらPIエポキシ化合物は単独で用いてもよいし、2種類以上を組み合わせて用いてもよい。

[0192] また、上記のエポキシ基と不飽和二重結合とを有するエポキシ化合物とは、エポキシ基と不飽和二重結合とを分子内に持っている化合物をいう。具体的には、例えば、アリルグリシジルエーテル、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、グリシジルビニルエーテル、一般式群(15)

[0193] [化25]



... (15)

(ただし、式中 R^{14} は、水素またはメチル基を示す。)

で表される構造を有する化合物から選択される少なくとも1種のエポキシ化合物を挙げることができるが特に限定されるものではない。これらPIエポキシ化合物は単独で用いてもよいし、2種類以上を組み合わせて用いてもよい。

[0194] また、上記のエポキシ基と不飽和三重結合とを有するエポキシ化合物とは、エポキシ基と不飽和三重結合とを分子内に持っている化合物をいう。具体的には、例えば、プロパギルグリシジルエーテル、グリシジルプロピオレート、エチニルグリシジルエーテル等を挙げることができるが特に限定されることはない。これらPIエポキシ化合物は単独で用いてもよいし、2種類以上を組み合わせて用いてもよい。

[0195] 上記PIエポキシ化合物と、カルボキシル基を有する(E-1)可溶性ポリイミド樹脂とを反応させるために、これらを有機溶媒に溶解し加熱する。有機溶媒への溶解は任意の溶解方法を用いることができ、反応温度は40℃以上130℃以下が好ましい。特に不飽和二重結合や不飽和三重結合を有するPIエポキシ化合物を用いた場合には

、不飽和二重結合や不飽和三重結合が熱により分解または架橋しない程度の温度で反応させることが好ましい。具体的には40℃以上100℃以下で反応させることが好ましく、50℃以上90℃以下で反応させることがより好ましい。また、反応時間は数分程度から8時間程度であることが好ましい。このようにして、エポキシ変性ポリイミド樹脂の溶液を得ることができる。

[0196] なお、このエポキシ変性ポリイミド樹脂溶液には、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレタン、ポリカーボネート等の熱可塑性樹脂を混合して用いてもよいし、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、ビスマレイミド、ビスアリルナジイミド、フェノール樹脂、シアネート樹脂等の熱硬化性樹脂を混合して用いてもよい。また、種々のカップリング剤を混合してもよい。

[0197] 本発明で用いられるエポキシ変性ポリイミド樹脂に、エポキシ樹脂用として通常用いられる硬化剤を配合すると良好な物性の硬化物を得ることができる場合がある。この傾向は、カルボキシル基を有する(E-1)可溶性ポリイミド樹脂にエポキシ基を2個以上有するPIエポキシ化合物を反応させて得られたエポキシ変性ポリイミド樹脂において特に顕著である。この場合に用いられるエポキシ樹脂用の硬化剤としてはアミン系、イミダゾール系、酸無水物系、酸系等が代表例として示されるが、特に限定されるものではない。

[0198] [(F)その他の成分]

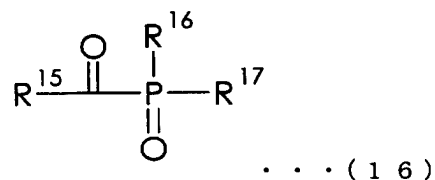
本発明に係る感光性樹脂組成物には、上記二重結合ホスファゼン化合物、(E-1)可溶性ポリイミド樹脂以外に(F)その他の成分が含まれていてもよい。(F)その他の成分は、得られる感光性樹脂組成物の用途に応じて適宜選択されるものであって特に限定されるものではないが、具体的には、例えば、(F-1)光反応開始剤、(F-2)増感剤、(F-3)光重合助剤、(F-4)炭素間二重結合を有する化合物、(F-5)組成物用エポキシ樹脂、(F-6)無機フィラー等を挙げることができる。

[0199] <(F-1)光反応開始剤>

本発明に係る感光性樹脂組成物においては、感光性を付与するために、(F-1)光反応開始剤を含ませることがより好ましい。(F-1)光反応開始剤として用いられる化合物の一例としては、光によりg線程度の長波長の光によりラジカルを発生する化合

物である次に示す一般式(16)

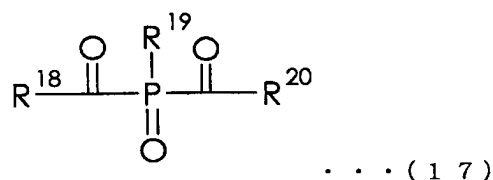
[0200] [化26]



(ただし、式中 R^{15} , R^{16} および R^{17} は、 C_6H_5- , $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)-$, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3-$, $(\text{CH}_3)_3\text{C}-$, $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2-$, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2-$, $\text{C}_5\text{H}_4\text{Cl}-$, または $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3-$ を示す。)

で表されるアシルフォスフィンオキシド化合物、または、次に示す一般式(17)

[0201] [化27]



(ただし、式中 R^{18} , R^{19} および R^{20} は、 C_6H_5- , メトキシ基, エトキシ基, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)-$, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3-$, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2-$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}-$, または $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3-$ を示す。)

で表されるアシルフォスフィンオキシド化合物等が挙げられる。これらの化合物から発生したラジカルは、不飽和二重結合を有する反応基(ビニル基・アクリロイル基・メタクリロイル基・アリル基等)と反応し架橋を促進する。

[0202] 一般式(16)で表されるアシルフォスフィンオキシド化合物は、2個のラジカルを発生するため(F-1)光反応開始剤として好ましく用いられ、一般式(17)で表されるアシルフォスフィンオキシド化合物は、 α 開裂により、4個のラジカルを発生するためより好ましく用いられる。

[0203] ラジカル開始剤としては、種々の過酸化物を下記の(F-2)増感剤と組み合わせて用いることもできる。中でも3, 3', 4, 4'-テトラ(tert-ブチルパーオキシカルボニル)ベ

ンゾフェノンと(F-2)増感剤との組み合わせが特に好ましい。

[0204] <(F-2)増感剤>

本発明に係る感光性樹脂組成物は、実用に供しうる感光感度を達成するため、(F-2)増感剤を含んでもよい。(F-2)増感剤の好ましい例としては、具体的には、ミヒラクトン、ビス-4, 4'-ジエチルアミノベンゾフェノン、ベンゾフェノン、カンファーキン、ベンジル、4, 4'-ジメチルアミノベンジル、3, 5-ビス(ジエチルアミノベンジリデン)-N-メチル-4-ピペリドン、3, 5-ビス(ジメチルアミノベンジリデン)-N-メチル-4-ピペリドン、3, 5-ビス(ジエチルアミノベンジリデン)-N-エチル-4-ピペリドン、3, 3'-カルボニルビス(7-ジエチルアミノ)クマリン、リボフラビンテトラブチレート、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン、2, 4-ジメチルチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、2, 4-ジイソプロピルチオキサントン、3, 5-ジメチルチオキサントン、3, 5-ジイソプロピルチオキサントン、1-フェニル-2-(エトキシカルボニル)オキシイミノプロパン-1-オン、ベンゾインエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンズアントロン、5-ニトロアセナフテン、2-ニトロフルオレン、アントロン、1, 2-ベンズアントラキノ、1-フェニル-5-メルカプト-1H-テトラゾール、チオキサンテン-9-オン、10-チオキサンテノン、3-アセチルインドール、2, 6-ジ(p-ジメチルアミノベンザル)-4-カルボキシシクロヘキサノン、2, 6-ジ(p-ジメチルアミノベンザル)-4-ヒドロキシシクロヘキサノン、2, 6-ジ(p-ジエチルアミノベンザル)-4-カルボキシシクロヘキサノン、2, 6-ジ(p-ジエチルアミノベンザル)-4-ヒドロキシシクロヘキサノン、4, 6-ジメチル-7-エチルアミノクマリン、7-ジエチルアミノ-4-メチルクマリン、7-ジエチルアミノ-3-(1-メチルベンゾイミダゾリル)クマリン、3-(2-ベンゾイミダゾリル)-7-ジエチルアミノクマリン、3-(2-ベンゾチアゾリル)-7-ジエチルアミノクマリン、2-(p-ジメチルアミノスチリル)ベンゾオキサゾール、2-(p-ジメチルアミノスチリル)キノリン、4-(p-ジメチルアミノスチリル)キノリン、2-(p-ジメチルアミノスチリル)ベンゾチアゾール、2-(p-ジメチルアミノスチリル)-3, 3-ジメチル-3H-インドール等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0205] (F-2)増感剤は、本発明のホスファゼン化合物100重量部に対し、0.1〜50重量部の範囲内で配合すること好ましく、0.3〜20重量部の範囲内で配合することがさら

に好ましい。0.1〜50重量部の範囲を逸脱すると、増感効果が得られなかったり、現像性に好ましくない影響を及ぼしたりすることがある。なお、(F-2)増感剤としては、1種類の化合物を用いても良いし、数種を混合して用いてもよい。

[0206] <(F-3)光重合助剤>

本発明に係る感光性樹脂組成物は、実用に供しうる感光感度を達成するため、(F-3)光重合助剤を含んでいてもよい。(F-3)光重合助剤としては、具体的には、例えば、4-ジエチルアミノエチルベンゾエート、4-ジメチルアミノエチルベンゾエート、4-ジエチルアミノプロピルベンゾエート、4-ジメチルアミノプロピルベンゾエート、4-ジメチルアミノイソアミルベンゾエート、N-フェニルグリシン、N-メチル-N-フェニルグリシン、N-(4-シアノフェニル)グリシン、4-ジメチルアミノベンゾニトリル、エチレングリコールジチオグリコレート、エチレングリコールジ(3-メルカプトプロピオネート)、トリメチロールプロパンチオグリコレート、トリメチロールプロパントリ(3-メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトールテトラチオグリコレート、ペンタエリスリトールテトラ(3-メルカプトプロピオネート)、トリメチロールエタントリチオグリコレート、トリメチロールプロパントリチオグリコレート、トリメチロールエタントリ(3-メルカプトプロピオネート)、ジペンタエリスリトールヘキサ(3-メルカプトプロピオネート)、チオグリコール酸、 α -メルカプトプロピオン酸、*t*-ブチルペルオキシベンゾエート、*t*-ブチルペルオキシメチルベンゾエート、*t*-ブチルペルオキシニトロベンゾエート、*t*-ブチルペルオキシエチルベンゾエート、フェニルイソプロピルペルオキシベンゾエート、ジ*t*-ブチルジペルオキシイソフタレート、トリ*t*-ブチルトリペルオキシトリメリテート、トリ*t*-ブチルトリペルオキシトリメシテート、テトラ*t*-ブチルテトラペルオキシピロメリテート、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(ベンゾイルペルオキシ)ヘキサン、3, 3', 4, 4'-テトラ(*t*-ブチルペルオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3, 3', 4, 4'-テトラ(*t*-アミルペルオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3, 3', 4, 4'-テトラ(*t*-ヘキシルペルオキシカルボニル)ベンゾフェノン、2, 6-ジ(p-アジドベンザル)-4-ヒドロキシシクロヘキサノン、2, 6-ジ(p-アジドベンザル)-4-カルボキシシクロヘキサノン、2, 6-ジ(p-アジドベンザル)-4-メトキシシクロヘキサノン、2, 6-ジ(p-アジドベンザル)-4-ヒドロキシメチルシクロヘキサノン、3, 5-ジ(p-アジドベンザル)-1-メチル-4-ピペリドン、3, 5-ジ(p-アジドベン

ザル)−4−ヒペリドン、3, 5−ジ(p−アジベンザル)−N−アセチル−4−ヒペリドン、3, 5−ジ(p−アジドベンザル)−N−メトキシカルボニル−4−ヒペリドン、2, 6−ジ(p−アジドベンザル)−4−ヒドロキシシクロヘキサノン、2, 6−ジ(m−アジドベンザル)−4−カルボキシシクロヘキサノン、2, 6−ジ(m−アジドベンザル)−4−メトキシシクロヘキサノン、2, 6−ジ(m−アジドベンザル)−4−ヒドロキシメチルシクロヘキサノン、3, 5−ジ(m−アジドベンザル)−N−メチル−4−ヒペリドン、3, 5−ジ(m−アジドベンザル)−4−ヒペリドン、3, 5−ジ(m−アジドベンザル)−N−アセチル−4−ヒペリドン、3, 5−ジ(m−アジドベンザル)−N−メトキシカルボニル−4−ヒペリドン、2, 6−ジ(p−アジドシンナミリデン)−4−ヒドロキシシクロヘキサノン、2, 6−ジ(p−アジドシンナミリデン)−4−カルボキシシクロヘキサノン、2, 6−ジ(p−アジドシンナミリデン)−4−シクロヘキサノン、3, 5−ジ(p−アジドシンナミリデン)−N−メチル−4−ヒペリドン、4, 4′−ジアジドカルコン、3, 3′−ジアジドカルコン、3, 4′−ジアジドカルコン、4, 3′−ジアジドカルコン、1, 3−ジフェニル−1, 2, 3−プロパントリオール−2−(o−アセチル)オキシム、1, 3−ジフェニル−1, 2, 3−プロパントリオール−2−(o−n−プロピルカルボニル)オキシム、1, 3−ジフェニル−1, 2, 3−プロパントリオール−2−(o−メトキシカルボニル)オキシム、1, 3−ジフェニル−1, 2, 3−プロパントリオール−2−(o−エトキシカルボニル)オキシム、1, 3−ジフェニル−1, 2, 3−プロパントリオール−2−(o−ベンゾイル)オキシム、1, 3−ジフェニル−1, 2, 3−プロパントリオール−2−(o−フェニルオキシカルボニル)オキシム、1, 3−ビス(p−メチルフェニル)−1, 2, 3−プロパントリオール−2−(o−ベンゾイル)オキシム、1, 3−ビス(p−メトキシフェニル)−1, 2, 3−プロパントリオール−2−(o−エトキシカルボニル)オキシム、1−(p−メトキシフェニル)−3−(p−ニトロフェニル)−1, 2, 3−プロパントリオール−2−(o−フェニルオキシカルボニル)オキシム等を用いることができるが、これらに限定されるものではない。また、別の(F-3)光重合助剤として、トリエチルアミン、トリブチルアミン、トリエタノールアミン等のトリアルキルアミン類を混合することもできる。

[0207] (F-3)光重合助剤は、本発明のホスファゼン化合物100重量部に対し、0.1〜50重量部の範囲内で配合されることが好ましく、0.3〜20重量部の範囲内で配合されることがさらに好ましい。0.1〜50重量部の範囲を逸脱すると、目的とする増感効果が得られなかったり、現像性に好ましくない影響を及ぼしたりすることがある。なお、光

重合助剤としては、1種類の化合物を用いてもよいし、数種を混合してもよい。

[0208] <(F-4)炭素間二重結合を有する化合物(共重合モノマー)>

また、本発明に係る感光性樹脂組成物は、実用に供しうる感光感度を達成するため、上述の増感剤・光重合助剤に加えて、さらに(F-4)炭素間二重結合を有する化合物(説明の便宜上、共重合モノマーと称する)を含んでもよい。(F-4)共重合モノマーは、分子内に炭素間二重結合(不飽和二重結合)を有することから、光重合を容易にする。

[0209] (F-4)共重合モノマーとしては、具体的には、例えば、ビスフェノールF EO変性($n=2\sim 50$)ジアクリレート、ビスフェノールA EO変性($n=2\sim 50$)ジアクリレート、ビスフェノールS EO変性($n=2\sim 50$)ジアクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、エチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、テトラメチロールプロパンテトラアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、テトラメチロールプロパンテトラメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、メトキシジエチレングリコールメタクリレート、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート、 β -メタクリロイルオキシエチルハイドロジェンフタレート、 β -メタクリロイルオキシエチルハイドロジェンサクシネート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、ステアシルメタクリレート、フェノキシエチルアクリレート、フェノキシジエチレングリコールアクリレート、フェノキシポリエチレングリコールアクリレート、 β -アクリロイルオキシエチルハイドロジェンサクシネート、ラウリルアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブチレングリコールジメタクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート、2-ヒドロキシ1, 3ジメタクリロキシプロパン、2, 2-

ビス[4-(メタクリロキシエトキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(メタクリロキシ・ジエトキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(メタクリロキシ・ポリエトキシ)フェニル]プロパン、ポリエチレングリコールジグリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、2, 2-ビス[4-(アクリロキシ・ジエトキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(アクリロキシ・ポリエトキシ)フェニル]プロパン、2-ヒドロキシ1-アクリロキシ3-メタクリロキシプロパン、トリメチロールプロパントリメタクリレート、テトラメチロールメタントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、メトキシジプロピレングリコールメタクリレート、メキシトリエチレングリコールアクリレート、ノニルフェノキシポリエチレングリコールアクリレート、ノニルフェノキシポリプロピレングリコールアクリレート、1-アクリロイルオキシプロピル-2-フタレート、イソステアリルアクリレート、ポリオキシエチレンアルキルエーテルアクリレート、ノニルフェノキシエチレングリコールアクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート、1, 4-ブタンジオールジメタクリレート、3-メチル-1, 5-ペンタンジオールジメタクリレート、1, 6-ヘキサジオールジメタクリレート、1, 9-ノナンジオールメタクリレート、2, 4-ジエチル-1, 5-ペンタンジオールジメタクリレート、1, 4-シクロヘキサジメタノールジメタクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート、トリシクロデカンジメタノールジアクリレート、2, 2-水添ビス[4-(アクリロキシ・ポリエトキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(アクリロキシ・ポリプロポキシ)フェニル]プロパン、2, 4-ジエチル-1, 5-ペンタンジオールジアクリレート、エトキシ化トリメチロールプロパントリアクリレート、プロポキシ化トリメチロールプロパントリアクリレート、イソシアヌル酸トリ(エタンアクリレート)、ペンタスリトールテトラアクリレート、エトキシ化ペンタスリトールテトラアクリレート、プロポキシ化ペンタスリトールテトラアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールポリアクリレート、イソシアヌル酸トリアリル、グリシジルメタクリレート、グリシジリアリルエーテル、1, 3, 5-トリアクリロイルヘキサヒドロ-s-トリアジン、トリアリル1, 3, 5-ベンゼンカルボキシレート、トリアリルアミン、トリアリルスルレート、トリアリルフォスフェート、アロバービタル、ジアリルアミン、ジアリルジメチルシラン、ジアリルジスルフィド、ジアリルエーテル、ザリルシアルレート、ジアリルイソフタレート、ジアリルテレフタレート、1, 3-ジアリロキシ-2-プロパノール、ジアリルスルフィドジアリルマレエー

ト、4, 4'-イソプロピリデンジフェノールジメタクリレート、4, 4'-イソプロピリデンジフェノールジアクリレート等が好ましいが、これらに限定されない。架橋密度を向上するためには、特に2官能以上のモノマーを用いることが望ましい。なお、上記EO変性とは、エチレンオキサイド変性部位を有することを示す。

[0210] また、本発明に係る感光性樹脂組成物を硬化させた後の硬化樹脂(例えば、感光性ドライフィルムレジスト)に柔軟性を発現させることができるという点から、(F-4)共重合モノマーとして、ビスフェノールF EO変性ジアクリレート、ビスフェノールA EO変性ジアクリレート、ビスフェノールS EO変性ジアクリレート、ビスフェノールF EO変性ジメタアクリレート、ビスフェノールA EO変性ジメタアクリレート、ビスフェノールS EO変性ジメタアクリレートを用いることが好ましい。特に、ジアクリレートまたはメタアクリレートの一分子中に含まれる変性するEOの繰り返し単位は、2〜50の範囲のものが好ましく、さらに好ましくは2〜40の範囲のものである。EOの繰り返し単位が好ましい範囲にあることにより、感光性樹脂組成物のアルカリ水溶液への溶解性が向上し、現像時間が短縮される。変性EOの繰り返し単位が50以上の場合には、耐熱性が悪くなる傾向にあり好ましくない。

[0211] この(F-4)共重合モノマーは、本発明のホスファゼン化合物100重量部に対し、1〜200重量部の範囲内で配合することが好ましく、3〜150重量部の範囲内で配合することがさらに好ましい。1〜200重量部の範囲を逸脱すると、目的とする効果が得られなかったり、現像性に好ましくない影響を及ぼしたりすることがある。なお、(F-4)共重合モノマーとしては、1種類の化合物を用いても良いし、数種を混合して用いてもよい。

[0212] <(F-5)組成物用エポキシ樹脂>

また、本発明に係る感光性樹脂組成物は、その接着性を向上させるために、エポキシ樹脂を含有していてもよい(説明の便宜上、感光性樹脂組成物に含有させるエポキシ樹脂を、組成物用エポキシ樹脂と称する)。(F-5)組成物用エポキシ樹脂は、エポキシ基を分子内に有する化合物であれば特に限定されないが、具体的には、例えば、エピコート828(商品名、油化シェル社製)等のビスフェノール樹脂、180S65(商品名、油化シェル社製)等のオルソクレゾールノボラック樹脂、157S70(商品名、油

化シェル社製)等のビスフェノールAノボラック樹脂、1032H60(商品名、油化シェル社製)等のトリスヒドロキシフェニルメタンノボラック樹脂、ESN375(商品名、新日鐵化学社製)等のナフタレンアラルキルノボラック樹脂、テトラフェニロールエタン1031S(商品名、油化シェル社製)、YGD414S(商品名、東都化成)、トリスヒドロキシフェニルメタンEPPN502H(商品名、日本化薬)、特殊ビスフェノールVG3101L(商品名、三井化学)、特殊ナフトールNC7000(商品名、日本化薬)、TETRAD-X、TETRAD-C(商品名、三菱瓦斯化学社製)等のグリシジルアミン型樹脂等が挙げられる。

[0213] また、(F-5)組成物用エポキシ樹脂として、エポキシ基と不飽和二重結合または不飽和三重結合とを分子内に持っているエポキシ樹脂を混合することもできる。上記エポキシ樹脂としては、例えば、アリルグリシジルエーテル、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、グリシジルビニルエーテル、プロパギルグリシジルエーテル、グリシジルプロピオレート、エチニルグリシジルエーテル等を例示することができる。

[0214] また、上記組成物用エポキシ樹脂は、熱硬化性樹脂として用いることもできる。このように、組成物用エポキシ樹脂は、感光性樹脂組成物に混合した場合には、感光性樹脂組成物の接着性を向上させるのみならず、熱硬化剤となる。感光性樹脂組成物に、組成物用エポキシ樹脂を熱硬化性樹脂として混合すれば、感光性樹脂組成物からなる良好な物性の硬化樹脂が得られるため好ましい。ここで用いられる熱硬化性樹脂は、エポキシ樹脂からなる硬化剤であれば、アミン系、イミダゾール系、酸無水物系、酸系等のどのような系の熱硬化性樹脂を用いてもよい。また、種々のカップリング剤を混合してもよい。

[0215] <(F-6)無機フィラー等>

本発明に係る感光性樹脂組成物には、さらに、無機フィラー、例えば、タルク、マイカ、シリカ、アルミナ、硫酸バリウム、酸化マグネシウムなどを添加したり、着色顔料としてシアニングリーン、シアニンブルーを使用したりすることもできる。また、必要に応じ、チクソトロピー剤や消泡剤、レベリング剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、重合禁止剤を使用することができる。

[0216] また、感光性樹脂組成物には、上記組成物用エポキシ樹脂以外の熱硬化性樹脂

を混合してもよい。この場合にも、良好な物性を有する感光性樹脂組成物が得られるため好ましい。ここで用いられる熱硬化性樹脂としては、ビスマレイミド、ビスアリルナジイミド、フェノール樹脂、シアナート樹脂等が挙げられる。

[0217] [(D) 可溶性ポリイミド樹脂を含まない感光性樹脂組成物]

本発明に係る感光性樹脂組成物は、上述した、ホスファゼン化合物と(D) 可溶性ポリイミド樹脂とを少なくとも含む感光性樹脂組成物以外に、ホスファゼン化合物と、(F-1) 光反応開始剤とを少なくとも含む感光性樹脂組成物であってもよい。この場合、ホスファゼン化合物と(F-1) 光反応開始剤の他に、(D) 可溶性ポリイミド樹脂以外のその他の樹脂を含んでいてもよい。

[0218] その他の樹脂としては、得られる感光性樹脂組成物の難燃性、加工性等の諸物性が、(D) 可溶性ポリイミド樹脂を含んでいる感光性樹脂組成物の諸物性と同等か、または優れたものとなるような樹脂であることが好ましく、例えば、カルボキシル基を有する樹脂(説明の便宜上、カルボキシル基含有樹脂と称する)や水酸基を有する樹脂(説明の便宜上、水酸基含有樹脂と称する)を挙げることができる。カルボキシル基含有樹脂や水酸基含有樹脂の重量平均分子量は、10000〜300000の範囲内であることが好ましく、10000〜150000の範囲内であることがより好ましく、20000〜100000の範囲内であることがさらに好ましい。重量平均分子量が10000より小さいと、感光性樹脂組成物を感光性樹脂フィルムとして用いた場合に、感光性フィルムが脆くなりやすい傾向にある。逆に重量平均分子量が300000を超えると、感光性樹脂組成物が現像されにくくなり、解像度の低下を招きやすい傾向にある。

[0219] カルボキシル基含有樹脂や水酸基含有樹脂としては、以下のものを例示することができるが、これに限定されるものではない。カルボキシル基含有樹脂としては、例えば、(メタ)アクリル系化合物を主成分とし、これにエチレン性不飽和カルボン酸を共重合したアクリル系共重合体を挙げることができる。また、上記エチレン性不飽和カルボン酸の他に、(メタ)アクリル系化合物と共重合可能な他のモノマーを用いて共重合したアクリル系共重合体としてもよい。

[0220] 上記(メタ)アクリル系化合物としては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)

アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート等を例示することができる。これら(メタ)アクリル系化合物は1種類のみを用いてもよいし、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

[0221] 上記エチレン性不飽和カルボン酸としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸等のモノカルボン酸；マレイン酸、フマル酸等のジカルボン酸；またはそれらの無水物やハーフエステル等を挙げることができる。これらエチレン性不飽和カルボン酸は1種類のみを用いてもよいし、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

[0222] 他のモノマーとしては、例えば、(メタ)アクリルアミド、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル(メタ)アクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド等の(メタ)アクリルアミド系化合物；ビニルトルエン、酢酸ビニル、アルキルビニルエーテル、(メタ)アクリロニトリル等のビニル基を含有する化合物；スチレン、 α -メチルスチレン、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、2, 2, 2-トリフルオロエチル(メタ)アクリレート等を例示することができる。これらモノマーは1種類のみを用いてもよいし、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

[0223] 上記(メタ)アクリル系化合物に、エチレン性不飽和カルボン酸や他のモノマーを共重合させてカルボキシル基を有するアクリル系共重合体を得る場合には、(メタ)アクリル系化合物、エチレン性不飽和カルボン酸、他のモノマーの重合比は特に限定されるものではないが、上記(メタ)アクリル系化合物成分の含有量は、15〜85重量%であることが好ましく、30〜80重量%であることがより好ましい。また、エチレン性不飽和カルボン酸成分の含有量は、15〜85重量%であることが好ましく、20〜70重量%であることがより好ましい。他のモノマー成分の含有量は、0〜70重量%であることが好ましい。

[0224] 上記水酸基含有樹脂としては、例えば、フェノール樹脂、レゾルシノール樹脂等を挙げることができる。また、その他の樹脂としては、上記のカルボキシル基含有樹脂や水酸基含有樹脂以外に、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂等を用いることもでき、エポキシアクリレート樹脂等のオリゴ

マーを用いることもできる。

[0225] 〔感光性樹脂組成物溶液〕

本発明の感光性樹脂組成物は、適当な有機溶媒を含んでいてもよい。適当な有機溶媒に溶解した状態であれば、溶液(ワニス)状態で使用に供することができ、塗布乾燥する際便利である。この場合に用いる溶媒としては、溶解性の観点から非プロトン性極性溶媒が望ましく、具体的には、N-メチル-2-ピロリドン、N-アセチル-2-ピロリドン、N-ベンジル-2-ピロリドン、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホルトリアミド、N-アセチル-ε-カプロラクタム、ジメチルイミダゾリジノン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、γ-ブチロラクトン、ジオキサン、ジオキソラン、テトラヒドロフラン、クロロホルム、塩化メチレンなどが好適な例として挙げられる。これらは単独で用いても良いし、混合系として用いることも可能である。この有機溶媒は、ホスファゼン化合物の合成反応で用いた溶媒をそのまま残留させたものでもよく、単離後のホスファゼン化合物に新たに添加したものでもよい。また、塗布性を改善するために、トルエン、キシレン、ジエチルケトン、メキシベンゼン、シクロペンタノン等の溶媒を溶解性に悪影響を及ぼさない範囲で混合しても差し支えない。

[0226] また、2, 2'-ヘキサフルオロプロピリデンジフタル酸二無水物、2, 3, 3', 4'-ビフェニルтетракарбон酸二無水物や前述の一般式(11)または(12)で表される酸二無水物を酸二無水物成分の主成分として用い、m-位にアミノ基を有する芳香族ジアミンやスルホン基を有するジアミン、前述の一般式(12)で表されるシロキサンジアミンをジアミン成分の一部に用いることにより、得られた(D)可溶性ポリイミド樹脂の溶解性は飛躍的に向上する。したがって、ジオキサン、ジオキソラン、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、クロロホルム、塩化メチレン等のハロゲン系溶媒といった、沸点が120℃以下の低沸点溶媒に溶解させることができる。特に感光性樹脂組成物を塗布乾燥する際、120℃以下の低沸点溶媒を用いれば、アクリルおよび/またはメタアクリルを混合した場合に、その熱重合を防ぐことができるため有利である。

[0227] 上記のように、感光性樹脂組成物を有機溶媒に溶解することにより、感光性樹脂組成物溶液を得ることができる。また、この感光性樹脂組成物溶液に、適宜、エポキシ

樹脂、アクリル樹脂等の熱硬化性樹脂や、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレタン、ポリカーボネート等の熱可塑性樹脂を混ぜてもよい。

- [0228] 本発明に係る感光性樹脂組成物は、有機溶媒に溶解させることの他に、溶液状態として製造することができる。その溶媒の例としては、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ガンマブチロラクトン、ジグリーム(diglyme)、ブトキシエタノール、プロピレングリコールメチルエチルアセテート(PGMEA)、トルエン、キシレン、ジオキソラン、テトラヒドロフラン、メチルエチルケトン、イソプロピルアルコール等が挙げられるが、特定の溶媒に限定されない。上記溶媒は感光性樹脂組成物からなる薄膜の均一度、厚さの調節および接着力を向上させるために、2つ以上の溶媒を混合して使用することもできる。感光性樹脂組成物を用いて耐熱性フォトレジスト組成物を製造する場合には、感光性樹脂組成物の濃度が0.1〜70重量%の範囲となるよう感光性樹脂組成物の溶液が製造され、コーティングの厚さを調節することにより耐熱性フォトレジストを製造する。

[0229] 〔感光性樹脂組成物の利用〕

本発明に係る感光性樹脂組成物の利用方法は特に限定されるものではないが、具体的には、例えば、上記感光性樹脂組成物を用いて形成されてなる感光性樹脂フィルムを挙げることができる。上記感光性樹脂フィルムは、例えば、プリント配線板用接着剤シート、感光性カバーレイフィルム、プリント配線板用絶縁性回路保護膜、またはプリント配線板用基板として好適に用いることができる。

- [0230] 以下、上記感光性樹脂フィルムについて、具体的な一例を挙げて説明する。

- [0231] 上記感光性樹脂組成物の溶液を乾燥させてフィルム状の薄膜とすることにより感光性樹脂フィルムを製造することができる。感光性樹脂組成物からなる薄膜の形成は、電子産業で広く用いられているスピンコーティング方法、バーコーティング方法、ドクタブレード方法のいずれを適用しても可能である。

- [0232] 感光性樹脂組成物からなる薄膜の形成は、感光性樹脂組成物の溶液を金属やPET等の支持体の上に塗布し、乾燥後、支持体より剥がして単独のフィルムとして取り扱ってもよいし、PET等のフィルムの上に積層されたままの状態で用いることもできる。

。感光性樹脂組成物の溶液を乾燥させる温度は、40℃～180℃の範囲内であることが好ましく、40℃～150℃の範囲内であることがより好ましい。乾燥温度が極度に低い場合には乾燥時間が長くなり、乾燥温度が極度に高い場合には、熱によりエポキシ基または不飽和二重結合・不飽和三重結合の架橋や熱分解が生じてしまうため望ましくない。

[0233] 上記の感光性樹脂フィルムは、例えばFPCの感光性カバーレイフィルムとして用いることができる。通常、FPCを製造する工程は、長尺のフィルムに接着剤塗布・乾燥・銅箔と連続ラミネートされるため、生産性がよい。しかし、上述のように、貼り合わせる前の感光性カバーレイフィルムに回路の端子部や部品との接合部に一致する穴や窓を開ける加工をし、感光性カバーレイフィルムの穴等を、FPCの端子部や部品との接合部に合わせる位置合わせはほとんど手作業で行う必要があり、しかも小さなワークサイズであるとともにバッチで貼り合わせるため、作業性および位置精度が悪くまたコストもかかるものであった。

[0234] 本発明に係る感光性樹脂フィルムは、150℃以下の温度でラミネートでき、接着剤を介さずに直接プリント基板に積層することが可能である。このラミネート温度は、低いほうが好ましく、好ましくは130℃以下、更に好ましくは110℃以下である。また、本発明の感光性樹脂フィルムは、FPCと感光性樹脂フィルムとを貼り合わせた後に、露光・現像することにより、FPC端子部と接合するための穴をあけることができるため、位置精度および作業性の問題を改善することができる。したがって、本発明の感光性樹脂フィルムは、FPCの感光性カバーレイフィルムとして好適に用いることができる。

[0235] FPCを製造する工程において、部品等を半田で接合する際に、FPCは200℃以上の高温に数秒曝される。よって、硬化後の感光性樹脂フィルムは、耐熱温度が高いほうが好ましい。また、硬化後の感光性樹脂フィルム単独の熱分解温度は、300℃以上であることが好ましく、より好ましくは320℃以上、更に好ましくは340℃以上である。

[0236] また、FPCの導体層には、主に銅が用いられる。200℃を超える温度に、銅を曝した場合には、徐々に銅の結晶構造が変化し、強度が低下する。よって、硬化温度を2

00℃以下にすることが必要である。

[0237] 上記の感光性樹脂フィルムとFPCとを張り合わせる工程について説明する。この工程は、予め銅箔等の導電体によって回路が形成されたFPCの導電体面を感光性樹脂フィルムにより保護する工程である。具体的には、FPCと感光性樹脂フィルムとをあわせて、熱ラミネート、熱プレスまたは熱真空ラミネートにより張り合わせる。張り合わせる際の温度は、熱によりエポキシ基または、不飽和二重結合・不飽和三重結合の架橋や熱分解が生じてしまうことのない温度で行うことが望ましい。具体的には180℃以下であることが好ましく、150℃以下であることがより好ましく、130℃以下であることがさらに好ましい。

[0238] 次に、この感光性樹脂フィルムからなる薄膜に、所定のパターンのフォトリソマスクを介して光を照射した後、現像剤により未露光部を溶解除去して現像することにより、所望のパターンを得る。この現像工程は、通常のポジ型フォトリソ装置を用いて行ってもよい。露光は、波長が200～500nmである可視光または紫外線を照射する露光装置を利用することができ、望ましくは単色波長を示すフィルタを装着した露光器を使用することが、解像力や作業性の側面でもより有利である。また、本発明は特定の装置や露光装置に限定されない。

[0239] 露光時間は実験条件に従って変化が可能である。本発明においては、365nmのフィルタを装着した紫外線露光装置を使用した場合に、露光時間を5～300秒まで変化させることができ、より強力な露光装置とすることにより露光時間を短くすることができる。露光エネルギーはエネルギー計器により定量し、解像力はプロファイル計器により深さと幅とで確認する。

[0240] <現像剤>

上記現像工程において使用する現像液について説明する。

[0241] 現像液としては、塩基性溶液を用いることができる。例えば、現像液は、塩基性を呈する水溶液や、1種類の塩基性化合物を溶解させた溶液でもよく、2種類以上の塩基性化合物を溶解させた溶液でもよい。塩基性溶液は、通常、塩基性化合物を水に溶解した溶液である。塩基性溶液の塩基性化合物の濃度は、0.1～50重量／重量％であることが好ましく、支持基板等への影響などから、0.1～30重量／重量％とする

ことがより好ましい。なお、現像液は、(D)可溶性ポリイミド樹脂の溶解性を改善するために、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロピルアルコール、N-メチル-2-ピロリドン、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド等の水溶性有機溶媒を一部含有していてもよい。

[0242] 上記塩基性化合物としては、例えば、アルカリ金属、アルカリ土類金属またはアンモニウムイオンの水酸化物または炭酸塩や、アミン化合物などが挙げられる。具体的には、2-ジメチルアミノエタノール、3-ジメチルアミノ-1-プロパノール、4-ジメチルアミノ-1-ブタノール、5-ジメチルアミノ-1-ペンタノール、6-ジメチルアミノ-1-ヘキサノール、2-ジメチルアミノ-2-メチル-1-プロパノール、3-ジメチルアミノ-2, 2-ジメチル-1-プロパノール、2-ジエチルアミノエタノール、3-ジエチルアミノ-1-プロパノール、2-ジイソプロピルアミノエタノール、2-ジ-n-ブチルアミノエタノール、N, N-ジベンジル-2-アミノエタノール、2-(2-ジメチルアミノエトキシ)エタノール、2-(2-ジエチルアミノエトキシ)エタノール、1-ジメチルアミノ-2-プロパノール、1-ジエチルアミノ-2-プロパノール、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、N-n-ブチルジエタノールアミン、N-t-ブチルジエタノールアミン、N-ラウリルジエタノールアミン、3-ジエチルアミノ-1, 2-プロパンジオール、トリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、N-メチルエタノールアミン、N-エチルエタノールアミン、N-n-ブチルエタノールアミン、N-t-ブチルエタノールアミン、ジエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン、2-アミノエタノール、3-アミノ-1-プロパノール、4-アミノ-1-ブタノール、6-アミノ-1-ヘキサノール、1-アミノ-2-プロパノール、2-アミノ-2, 2-ジメチル-1-プロパノール、1-アミノブタノール、2-アミノ-1-ブタノール、N-(2-アミノエチル)エタノールアミン、2-アミノ-2-メチル-1, 3-プロパンジオール、2-アミノ-2-エチル-1, 3-プロパンジオール、3-アミノ-1, 2-プロパンジオール、2-アミノ-2-ヒドロキシメチル-1, 3-プロパンジオール、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化アンモニウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素アンモニウム、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド、テトライソプロピルアンモニウムヒドロキシド、アミノメタノール、2-アミノエ

タノール、3-アミノプロパノール、2-アミノプロパノール、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリイソプロピルアミンなどを用いることが好ましいが、水またはアルコール等の水溶性有機溶媒に可溶であり、溶液が塩基性を呈するものであれば、これら以外の化合物を用いてもよい。

[0243] 現像によって形成されたパターンは、次いでリンス液により洗浄され、現像剤が除去される。リンス液には、現像液との混和性の良いメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、水などが好適な例として挙げられる。

[0244] 上述の処理によって縛られたパターンを、20℃以上200℃以下の範囲内の温度で加熱処理することにより、本発明の感光性樹脂フィルムからなる樹脂パターンが高解像度で縛られる。この樹脂パターンは、耐熱性が高く、機械特性に優れる。以上のようにして本発明の感光性樹脂フィルムを用いてFPCの感光性カバーレイフィルムを作成することができる。

[0245] [実施の形態2]

本発明の第2の実施の形態について説明すれば以下の通りである。なお、本発明はこれに限定されるものではない。

[0246] 本実施の形態に係る感光性樹脂組成物は、(G)ポリイミド系樹脂および(H)ホスファゼン化合物を少なくとも含み、さらに、(I) (メタ)アクリル系化合物を含むものである。このうち、(G)ポリイミド系樹脂として、カルボキシル基および／または水酸基を有し、有機溶媒に可溶性を示す(G-1)可溶性ポリイミド樹脂が用いられ、(H)ホスファゼン化合物として、フェノール性水酸基を有する(H-1)フェノキシホスファゼン化合物、および／または、当該(H-1)フェノキシホスファゼン化合物を架橋してなる(G-2)架橋フェノキシホスファゼン化合物が用いられる。

[0247] 本実施の形態に係る感光性樹脂組成物は、カルボキシル基および／または水酸基を有する(G-1)可溶性ポリイミド樹脂を用いる。これにより、感光性樹脂組成物を硬化させた硬化樹脂(例えば感光性樹脂フィルム)に、耐熱性、耐屈曲性、優れた機械特性、電気絶縁性、耐薬品性を付与することができる。特に(G-1)可溶性ポリイミ

ド樹脂が、カルボキシル基および／または水酸基を含有しているため、感光性樹脂組成物の水系現像が可能となる。また、必要に応じて(j)その他の成分が含有されていても良い。その他の成分として、例えば、感光性樹脂組成物に接着性、難燃性、耐熱性、耐屈曲性等の諸物性を付与するような成分を含有することができる。なお、本実施の形態に係る感光性樹脂フィルムは、本実施の形態に係る感光性樹脂組成物を用いて形成されてなるものである。以下、各成分について詳細に説明する。

[0248] [(G)ポリイミド系樹脂]

本実施の形態に係るポリイミド系樹脂としては、上記(G-1)可溶性ポリイミド樹脂が少なくとも用いられる。本実施の形態でいう(G-1)可溶性ポリイミド樹脂とは、側鎖にカルボキシル基および／または水酸基を有しているとともに、有機溶媒に可溶性を示すものを指し、「可溶性ポリイミド樹脂」という用語は、このようなポリイミド樹脂を説明するための便宜上の呼称である。

[0249] 上記(G-1)可溶性ポリイミド樹脂としては、上記定義のポリイミド樹脂であれば特に限定されるものではないが、好ましくは、脂肪族化合物成分、脂環族化合物成分、および、ビスフェノール化合物のアルキレンオキサイド付加物成分、のうち少なくとも一種から選ばれる有機溶媒溶解性付与成分を含む構造を有している。

[0250] <(G-1)可溶性ポリイミド樹脂>

上記(G-1)可溶性ポリイミド樹脂における「可溶性」とは、上述したように、有機溶媒に可溶性を示すことを指すが、より具体的には、本発明においては有機溶媒100gに対して、20℃で1.0g以上の溶解性を示すものをいう。本発明の(G-1)可溶性ポリイミド樹脂は、有機溶媒100gに対して、20℃で1.0g以上の溶解性を示すものであればよいが、20℃で5.0g以上の溶解性を示すものであればより望ましく、20℃で10g以上の溶解性を示すものであれば更に望ましい。有機溶媒100gに対する20℃での溶解性が1g未満であると、感光性樹脂組成物を用いて感光性樹脂フィルムを形成する場合に、感光性樹脂フィルムを所望する厚みにて形成することが困難になる傾向がある。上記有機溶媒としては、特に限定されるものではないが、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジエチルホルムアミド等のホルムアミド系溶媒、1, 4-ジオキサン、1, 3-ジオキソラン、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒等を挙げることがで

きる。

- [0251] 上記(G-1)可溶性ポリイミド樹脂の重量平均分子量は、5000〜200000であることが好ましく、10000〜100000であることがより好ましい。重量平均分子量が5000未満であると、本発明の感光性樹脂組成物を用いて作成された感光性樹脂フィルムにベタツキが生じやすく、さらに硬化後の感光性樹脂フィルムの耐屈曲性に劣るという傾向がある。一方、重量平均分子量が200000より大きいと(G-1)可溶性ポリイミド樹脂の溶液の粘度が高くなりすぎるため、取扱いが難しくなる傾向があり、また作成された感光性樹脂フィルムの現像性が低下するという傾向がある。なお、重量平均分子量は、サイズ排除クロマトグラフィー(SEC)、例えば、東ソー社製、商品番号HLC 8220GPCにより測定することが可能である。
- [0252] 上記(G-1)可溶性ポリイミド樹脂の水酸基としては、フェノール性水酸基が好ましい。また、(G-1)可溶性ポリイミド樹脂のカルボキシル基および／または水酸基1個あたりの重量平均分子量(以下、酸当量という)は、7000以下であることが好ましく、5000以下であることがより好ましく、3000以下であることが最も好ましい。上記酸当量が7000を超えると、本発明の感光性樹脂組成物を用いて作成された感光性樹脂フィルムの水系現像が困難になる傾向がある。なお、上記(G-1)可溶性ポリイミド樹脂の酸当量は、該(G-1)可溶性ポリイミド樹脂の組成より計算して求めることが可能である。
- [0253] また、後述するように、本発明の(G-1)可溶性ポリイミド樹脂は、アクリル基、メタクリル基、ビニル基、アリル基からなる群より選ばれる少なくとも1種以上の不飽和二重結合を側鎖に有する(G-1)可溶性ポリイミド樹脂であることが好ましい。側鎖にアクリル基、メタクリル基、ビニル基、アリル基のような感光性基を有することにより、感光性樹脂組成物を露光する際に、露光部の硬化性を向上させることが出来る。
- [0254] なお、(G-1)可溶性ポリイミド樹脂は、原料となるモノマー成分として、酸二無水物成分とジアミン成分とを用い、これらモノマー成分を反応させてポリアミド酸(ポリアミク酸)を重合する。そして、これをイミド化することにより可溶性ポリイミド樹脂を得ることができる。
- [0255] また、本実施の形態においても、上記(G-1)可溶性ポリイミド樹脂の具体的な構成

は特に限定されるものではないが、実施の形態1と同様に、上記モノマー成分として、後述する特定構造の酸二無水物、ジアミンを用いることにより、本発明に係る感光性樹脂組成物により好適な(G-1)可溶性ポリイミド樹脂を得ることができる。なお、この(G-1)可溶性ポリイミド樹脂の製造方法については後述する。

[0256] <酸二無水物成分>

本発明において好適に用いられる(G-1)可溶性ポリイミド樹脂では、原料のうち、酸二無水物成分として、カルボキシル基を有するカルボン酸二無水物であれば特に限定されるものではない。また、感光性樹脂組成物の耐熱性を向上させる点から、芳香環を1〜4個有するカルボン酸二無水物または脂環式のカルボン酸二無水物を用いることが好ましい。また、有機溶媒への溶解性を向上させる点から、芳香環を2個以上有するカルボン酸二無水物を少なくとも一部として用いることが好ましく、芳香環を4個以上有するカルボン酸二無水物を少なくとも一部として用いることがより好ましい。

[0257] 上記の酸二無水物成分としては、具体的な化合物を例示すると、例えば、ブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物等の脂肪族または脂環式テトラカルボン酸二無水物;ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、2, 2'-ビス(ヒドロキシフェニル)プロパンジベンゾエート-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸二無水物、2, 3', 3, 4'-ビフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、3, 4, 3', 4'-ビフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、ビフェニル-3, 4, 3', 4'-テトラカルボン酸二無水物等の芳香族テトラカルボン酸二無水物;1, 3, 3a, 4, 5, 9b-ヘキサヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1, 2-c]フラン-1, 3-ジオン等の芳香環を有する脂肪族テトラカルボン酸二無水物等を挙げることができるが、もちろんこれらに限定されるものではない。上記酸二無水物は、単独でまたは2種以上組み合わせて用いることができる。

[0258] 上記酸二無水物のうち、2, 2'-ビス(ヒドロキシフェニル)プロパンジベンゾエート-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸二無水物、2, 3', 3, 4'-ビフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、3, 4, 3', 4'-ビフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、

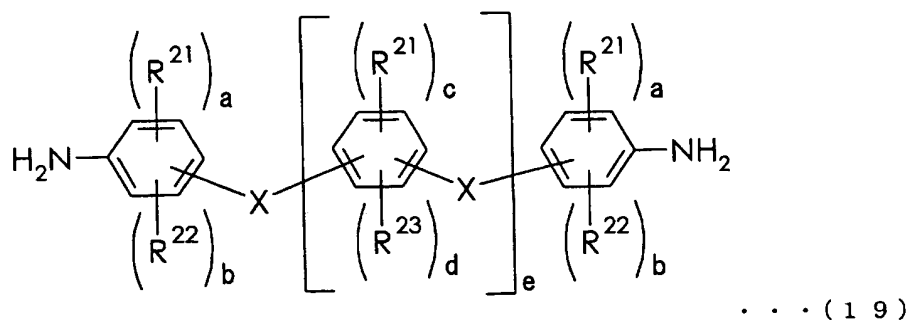
ビフェニル-3, 4, 3', 4'-テトラカルボン酸二無水物等の芳香環を2個以上有するカルボン酸二無水物を一部用いることがより好ましい。これらの各化合物は合成が容易であり、また、得られる(G-1)可溶性ポリイミド樹脂の有機溶媒に対する溶解性を優れたものとすることができる。

[0259] <ジアミン成分>

本発明において好適に用いられる(G-1)可溶性ポリイミド樹脂では、原料のうち、ジアミン成分としては特に限定されるものではないが、水系現像性の点から、1分子中に1つ以上のカルボキシル基および／または水酸基を有するジアミン(説明の便宜上、ヒドロキシジアミンと称する)を原料の少なくとも一部として用いることが好ましい。また、耐熱性や耐薬品性の点から、1分子中に1つ以上の芳香環を有する芳香族系ジアミンを原料の少なくとも一部として用いることが好ましい。したがって、特に、1分子中に1つ以上のカルボキシル基および／または水酸基を有する芳香族系ジアミン(説明の便宜上、ヒドロキシ芳香族系ジアミンと称する)を原料の一部として用いれば、感光性樹脂組成物を用いて形成される感光性樹脂フィルムに、耐熱性と水系現像性を付与することができる点から、より好ましい。

[0260] ヒドロキシ芳香族系ジアミンとしては、1分子中に1つ以上のカルボキシル基および／または水酸基を有する芳香族系ジアミンであれば特に限定されないが、特に、次に示す一般式(19)

[0261] [化28]



(ただし、式中 R^{21} は水酸基またはカルボキシル基であり、 R^{22} および R^{23} は、各々同一であっても異なってもよいが、水素原子、炭素数1〜9のアルキル基、炭素数2〜

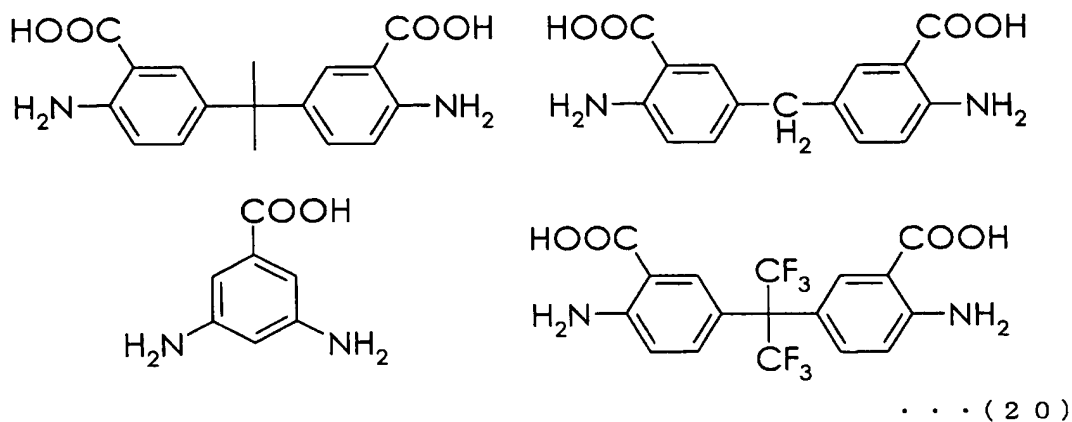
10のアルコキシ基、または COOR^{24} (R^{24} は炭素数1-9のアルキル基を示す)であり、 X は、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)-$ 、または $\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ であり、 a および b は、各々 $a+b=4$ を満たす0以上の整数であり、 c および d は、各々 $c+d=4$ を満たす0以上の整数であり、 e は0-10の整数である。)

で表されるヒドロキシ芳香族系ジアミンを(G-1)可溶性ポリイミド樹脂の原料の一部として用いることが好ましい。

[0262] また、ヒドロキシ芳香族系ジアミンのうち、カルボキシル基を有するヒドロキシ芳香族系ジアミンとしては、カルボキシル基を含有する芳香族系ジアミンであれば特に限定されないが、以下のものを例示することができる。例えば3, 5-ジアミノ安息香酸等のジアミノ安息香酸; 3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジカルボキシビフェニル、4, 4'-ジアミノ-2, 2', 5, 5'-テトラカルボキシビフェニル等のカルボキシビフェニル化合物類; 4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジカルボキシジフェニルメタン、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジカルボキシジフェニルメタン等のカルボキシジフェニルアルカン類; 4, 4'-ジアミノ-2, 2', 5, 5'-テトラカルボキシジフェニルエーテル等のカルボキシジフェニルエーテル化合物; 3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジカルボキシジフェニルスルホン等のジフェニルスルホン化合物; 2, 2-ビス[4-(4-アミノ-3-カルボキシフェノキシ)フェニル]プロパン等のビス(カルボキシフェノキシ)ビフェニル化合物; 2, 2-ビス[4-(4-アミノ-3-カルボキシフェノキシ)フェニル]スルホン等のビス[(カルボキシフェノキシ)フェニル]スルホン化合物等を挙げることができる。

[0263] また、特に好ましいカルボキシル基を有するヒドロキシ芳香族系ジアミンとしては、以下の一般式群(20)

[0264] [化29]

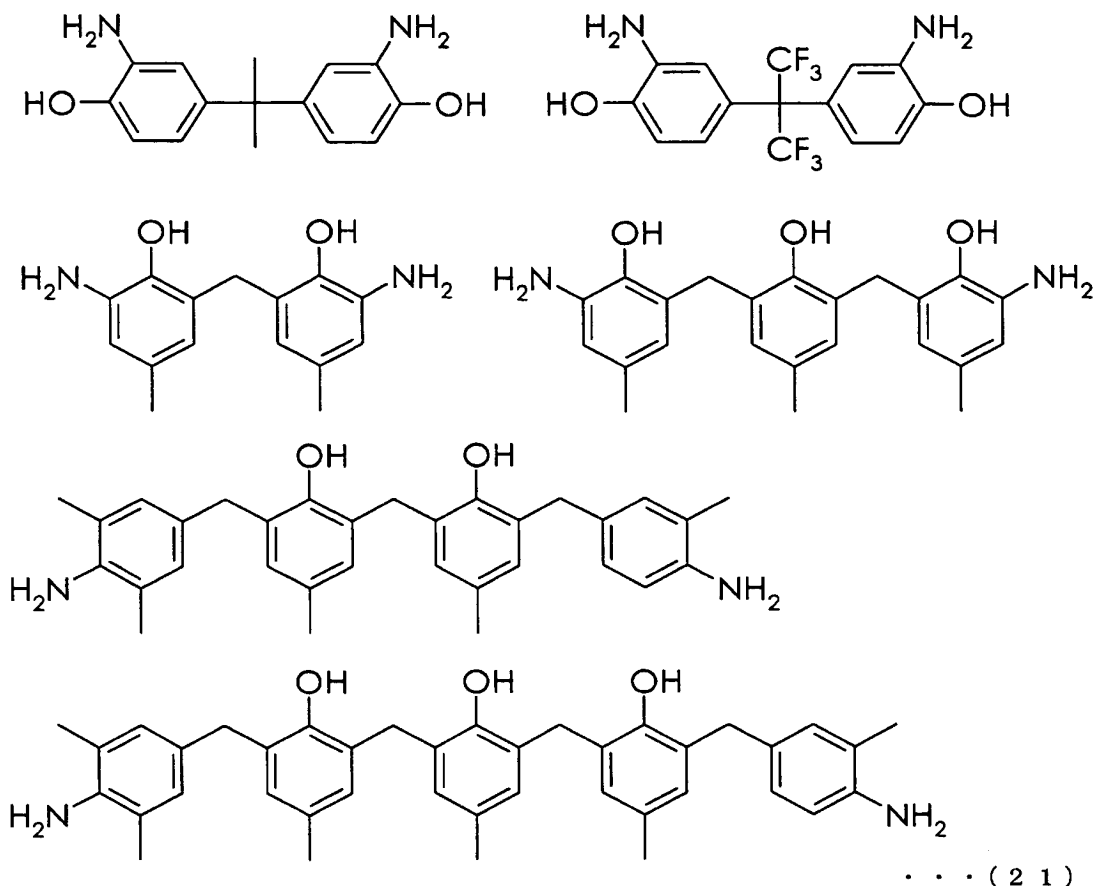


で表されるヒドロキシ芳香族系ジアミンを挙げることができる。

[0265] また、ヒドロキシ芳香族系ジアミンのうち、水酸基を有するヒドロキシ芳香族系ジアミンとしては、水酸基を含有する芳香族系ジアミンであれば特に限定されないが、以下のものを例示することができる。例えば、2, 2' ジアミノビスフェノールA、2, 2'-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビス(2-ヒドロキシ-3-アミノ-5-メチルフェニル)メタン、2, 6-ジ{(2-ヒドロキシ-3-アミノ-5-メチルフェニル)メチル}-4-メチルフェノール、2, 6-ジ{(2-ヒドロキシ-3-アミノ-5-メチルフェニル)メチル}-4-ヒドロキシ安息香酸プロピル等の化合物を挙げることができる。

[0266] また、特に好ましい水酸基を有するヒドロキシ芳香族系ジアミンとしては、以下の一般式群(21)

[0267] [化30]



で表されるヒドロキシ芳香族系ジアミンを挙げることができる。

[0268] 上記のヒドロキシ芳香族系ジアミンは、単独で用いてもよいし2種類以上を適宜組み合わせて用いてもよい。上記のヒドロキシ芳香族系ジアミンを原料の一部として使用することで、得られる(G-1)可溶性ポリイミド樹脂の酸当量が低くなり、アルカリ水溶液への現像性を向上させることができる。

[0269] 上記ジアミン以外に他のジアミンを(G-1)可溶性ポリイミド樹脂の原料の一部として、上記ジアミンと同時に用いてもよい。他のジアミンとしては、例えば、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、シロキサン構造の両末端にアミノ基を含有する反応性シリコーン(以下、シリコンジアミンと称する)、[ビス(4-アミノ-3-カルボキシ)フ

ェニル]メタンなどを挙げることができる。特に、感光性樹脂フィルムの弾性率を下げる事が出来るという点からシリコンジアミンを使用することが好ましい。なお、上述した各ジアミンは、単独でまたは2種以上組み合わせて用いることができる。

[0270] < (G-1) 可溶性ポリイミド樹脂の合成 >

本発明で用いられる上記 (G-1) 可溶性ポリイミド樹脂は、公知の方法で製造することができる。具体的には、上記実施の形態1における (E-1) 可溶性ポリイミド樹脂を製造する第1の方法と同様の方法で製造することができる。すなわち、原料 (モノマー成分) として、酸二無水物成分およびジアミン成分を用い、これらモノマー成分を重縮合させて前駆体であるポリアミド酸 (ポリアミック酸) を合成し、これをさらに化学的または熱的に脱水環化 (イミド化) させるという二段階の方法である。これらポリアミド酸の合成方法やイミド化の方法についても上記第1の方法と同様の方法を用いることができる。

[0271] また、上記ジアミン成分としては、例えば、アルゴンまたは窒素等の不活性雰囲気中にて上記ジアミンを有機溶媒に溶解させるまたはスラリー状に拡散させたジアミン溶液を用いることができる。また、酸二無水物成分としては、例えば、上記カルボン酸二無水物を有機溶媒に溶解させるまたはスラリー状に拡散させた状態、若しくは固体の状態のものをを用いることができる。

[0272] < 不飽和二重結合を有する (G-1) 可溶性ポリイミド樹脂 >

さらに、本発明に係る (G-1) 可溶性ポリイミド樹脂は、側鎖にアクリル基、メタクリル基、ビニル基、アリル基からなる群より選ばれる少なくとも1種以上の不飽和二重結合を有する可溶性ポリイミド樹脂 (説明の便宜上、二重結合ポリイミド樹脂と称する) であることが好ましい。(G-1) 可溶性ポリイミド樹脂が、不飽和二重結合を有することにより、後述する露光処理において、(G-1) 可溶性ポリイミド樹脂と (I) (メタ) アクリル系化合物とを架橋反応させることができる、または、(G-1) 可溶性ポリイミド樹脂同士を架橋反応させることができる。

[0273] 上記二重結合ポリイミド樹脂は、前述した (G-1) 可溶性ポリイミド樹脂に不飽和二重結合を有する化合物を反応させ、変性することにより得ることができる。不飽和二重結合を有する化合物は、(G-1) 可溶性ポリイミド樹脂の側鎖のカルボキシル基およ

び／または水酸基と反応するものであれば特に限定されないが、不飽和二重結合を有するエポキシ化合物、(メタ)アクリル酸無水物、臭化アリル等のハロゲン化アリル等を挙げることができる。

- [0274] (G-1) 可溶性ポリイミド樹脂と不飽和二重結合を有するエポキシ化合物との反応は、例えば、不活性溶媒中、ピリジンまたはトリエチルアミン等の有機塩基存在下で、上記(G-1) 可溶性ポリイミド樹脂とエポキシ化合物とを反応させることにより行うことができる。これにより、目的とする二重結合ポリイミド樹脂を得ることができる。
- [0275] 上記反応における反応温度は、エポキシ基とカルボキシル基および／または水酸基とが反応する、40℃以上130℃以下の温度で行うことが好ましい。特に不飽和二重結合が熱により重合等の反応を起こさない程度の温度で反応させることが望ましい。具体的には、より好ましくは40℃以上100℃以下、さらに好ましくは、50℃以上80℃以下である。また、反応時間は、適宜選択できるが1時間から20時間の範囲内であることが好ましい。
- [0276] 上記反応により得られる反応溶液は、その目的に応じ、反応終了後の溶液状態のままで用いても良いし、メタノール等のアルコール溶媒中にて沈殿させ、必要に応じてアルコール溶媒にて洗浄を行ってもよい。
- [0277] 上記不飽和二重結合を有するエポキシ化合物としては、エポキシ基と不飽和二重結合を同一分子内に有するものであれば特に限定されないが、例えば、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、アリルグリシジルーエーテル、グリシジルビニルーエーテル等を例示することができる。中でも、安価で容易に入手でき、また良好な反応性を有する点から、メタクリル酸グリシジルが特に好ましい。
- [0278] 次に、(G-1) 可溶性ポリイミド樹脂と(メタ)アクリル酸無水物との反応としては、不活性溶媒中、ピリジンまたはトリエチルアミン等の有機塩基存在下で、例えば(G-1) 可溶性ポリイミド樹脂の側鎖の水酸基と、(メタ)アクリル酸無水物とを縮合させる反応を例示することができる。これにより、目的とする二重結合ポリイミド樹脂を得ることができる。
- [0279] 上記反応における反応温度は、(G-1) 可溶性ポリイミド樹脂の側鎖の水酸基をアシル化することが可能な0℃以上100℃以下の温度で行うことが好ましい。特に、不

飽和二重結合が熱により重合等の反応を起こさない程度の温度で反応させることが望ましい。具体的には、より好ましくは10℃以上100℃以下、さらに好ましくは、20℃以上80℃以下である。また、反応時間は、適宜選択できるが1時間から20時間の範囲内であることが好ましい。

- [0280] 上記反応により得られる反応溶液は、反応によって生成する(メタ)アクリル酸を除去するために、メタノール等のアルコール溶媒中にて沈殿させ、必要に応じてアルコール溶媒にて洗浄を行うことが好ましい。
- [0281] さらに、(G-1)可溶性ポリイミド樹脂と、ハロゲン化アリルとの反応としては、不活性溶媒中、ピリジンまたはトリエチルアミン等の有機塩基存在下で、例えば(G-1)可溶性ポリイミド樹脂の側鎖の水酸基と、ハロゲン化アリルとの反応を例示することができる。これにより、目的とする二重結合ポリイミド樹脂を得ることができる。
- [0282] 上記反応温度は、(G-1)可溶性ポリイミド樹脂とハロゲン化アリルとが反応可能な0℃以上、100℃以下の温度で行うことが好ましい。特に不飽和二重結合が熱により重合等の反応を起こさない程度の温度で反応させることが望ましい。具体的には、より好ましくは0℃以上80℃以下、さらに好ましくは、20℃以上50℃以下である。反応時間は、適宜選択できるが、1時間から20時間の範囲内であることが好ましい。
- [0283] 上記反応により得られる反応溶液は、メタノール等のアルコール溶媒中にて沈殿させ、必要に応じてアルコール溶媒にて洗浄を行うことが好ましい。
- [0284] 上記いずれの反応においても、不飽和二重結合を導入した後も、アルカリ水溶液への現像性を維持するために、(G-1)可溶性ポリイミド樹脂の側鎖のカルボキシル基および／または水酸基をすべて反応させるのではなく、カルボキシル基および／または水酸基が残るように、反応させる不飽和二重結合を有する化合物の当量数を調整することが好ましい。具体的には、反応後の二重結合ポリイミド樹脂の酸当量が7000以下になるように調整すればよい。
- [0285] また、反応中に不飽和二重結合が重合を起こすことを防止するために、重合禁止剤を加えることが好ましい。重合禁止剤としては、p-メトキシフェノール等のヒドロキノン誘導体、フェノチアジン、N-ニトロヒドロキシルアミン塩類を例示することができる。

[0286] このようにして得られた不飽和二重結合という光重合性基および／または熱重合性官能基を導入されてなる(G-1)可溶性ポリイミド樹脂は、良好な硬化性や接着性を有している。

[0287] なお、二重結合ポリイミド樹脂は、上記(G-1)可溶性ポリイミド樹脂が、側鎖に不飽和二重結合を有していればよい。すなわち、(G-1)可溶性ポリイミド樹脂が有する不飽和二重結合は、前述した官能基に限定されることはなく、上記官能基以外の不飽和二重結合を有する官能基を有していてもよい。

[0288] [(H)ホスファゼン化合物]

本発明に係る感光性樹脂組成物においては、フェノール性水酸基を有する化合物、すなわち、上記(H-1)フェノキシホスファゼン化合物および／または(G-2)架橋フェノキシホスファゼン化合物が用いられる。上記(G-2)架橋フェノキシホスファゼン化合物は、上記(H-1)フェノキシホスファゼン化合物を架橋してなるホスファゼン化合物である。

[0289] 上記(H-1)フェノキシホスファゼン化合物および／または(G-2)架橋フェノキシホスファゼン化合物を含むことにより、得られる感光性樹脂組成物の耐熱性を損なうことなく難燃性を付与することができる。特に、本発明で用いられるホスファゼン化合物は、分子内にフェノール性水酸基を有するため、このフェノール性水酸基の影響により、(G-1)可溶性ポリイミド樹脂との相溶性を著しく向上させることができる。そのため、得られる感光性樹脂組成物において、難燃剤が表面に析出(ブリードまたはジューシング)しにくくすることができ、難燃性をより一層向上することが可能となる。

[0290] しかも、分子内にフェノール性水酸基を有するため、感光性樹脂組成物を硬化させる場合に、後述する(J)その他の成分、特にエポキシ樹脂成分と反応し網目構造を形成することが可能となる。そのため、効率のよい硬化が可能となり、耐熱性に優れた硬化物を得ることができる。また、従来のホスファゼン化合物よりもアルカリ可溶性を向上させることも可能である。

[0291] <(H-1)フェノキシホスファゼン化合物>

本発明で用いられる(H-1)フェノキシホスファゼン化合物は、フェノール性水酸基を有するホスファゼン化合物であれば特に限定されるものではないが、具体的には、

(G-11)環状フェノキシホスファゼン化合物および(G-12)鎖状フェノキシホスファゼン化合物の少なくとも一方が好ましく用いられる。

[0292] 本実施の形態における(G-11)環状フェノキシホスファゼン化合物および(G-12)鎖状フェノキシホスファゼン化合物の構造、物性、製造方法等は、上記実施の形態1における(A-11)環状フェノキシホスファゼン化合物および(A-12)鎖状フェノキシホスファゼン化合物の構造、物性、製造方法等と同様である。

[0293] <(G-2)架橋フェノキシホスファゼン化合物>

上記(G-2)架橋フェノキシホスファゼン化合物は、上述したように、フェノール性水酸基を少なくとも1つ有しており、上記(H-1)フェノキシホスファゼン化合物を架橋してなるホスファゼン化合物である。この(G-2)架橋フェノキシホスファゼン化合物は、上記(H-1)フェノキシホスファゼン化合物を公知の架橋基により架橋したものであればよいが、好ましくは、フェニレン系架橋基により上記(H-1)フェノキシホスファゼン化合物を架橋したものであることが好ましい。

[0294] 上記フェニレン系架橋基とは、構造中にフェニル基を含んでいる架橋基であればよいが、実施の形態1と同様の架橋基を用いることができる。

[0295] また、本実施の形態においても、上記(G-2)架橋フェノキシホスファゼン化合物を合成(製造)する場合、上記フェノキシホスファゼン化合物として、該当するどのような化合物を用いてもよいが、上述した(G-11)環状フェノキシホスファゼン化合物、および/または(G-12)鎖状フェノキシホスファゼン化合物を用いることが好ましい。このとき、架橋基としても上記フェニレン系架橋基を用いることが好ましい。

[0296] さらに、実施の形態1と同様に、(1)フェノキシホスファゼン化合物として、(G-11)環状フェノキシホスファゼン化合物、および/または(G-12)鎖状フェノキシホスファゼン化合物を用い、(2)架橋基として上記フェニレン系架橋基を用いた場合、これら(1)および(2)の条件が満たされているとき、架橋の条件を次の(3)および(4)を満たすように規定することが好ましい。

[0297] すなわち、(3)上記フェニレン系架橋基は、上記(H-1)フェノキシホスファゼン化合物((G-11)環状フェノキシホスファゼン化合物、および/または(G-12)鎖状フェノキシホスファゼン化合物)のフェニル基およびヒドロキシフェニル基が脱離した2個

の酸素原子間に介在し、かつ、(4) 当該架橋フェノキシホスファゼン化合物のフェニル基およびヒドロキシフェニル基の含有割合が、上記フェノキシホスファゼン化合物中のフェニル基およびヒドロキシフェニル基の総数を基準として50～99.9%の範囲内となっていることが好ましい。

[0298] 上記(1)～(4)の条件を満たす(G-2)架橋フェノキシホスファゼン化合物を用いれば、得られる耐熱性樹脂組成物において難燃性をより一層向上させることが可能となる。なお、上記(1)～(4)の条件を満たす架橋フェノキシホスファゼン化合物を、(G-21)フェニレン系架橋フェノキシホスファゼン化合物と称する。

[0299] <(G-2)架橋フェノキシホスファゼン化合物の合成(製造)の一例>

上記(G-2)架橋フェノキシホスファゼン化合物の製造方法は特に限定されるものではないが、例えば、上記実施の形態1と同様の方法で製造することができる。

[0300] なお、本実施の形態においては、上記フェノキシホスファゼン化合物(架橋体も含む)の配合量は、特に限定されるものではないが、上記(G-1)可溶性ポリイミド樹脂、および後述する(I)(メタ)アクリル系化合物の総重量100重量部に対し、1～100重量部の範囲内とすることが好ましく、1～50重量部の範囲内とすることがより好ましく、1～40重量部の範囲内とすることが特に好ましい。

[0301] 上記フェノキシホスファゼン化合物の使用量が、(G-1)可溶性ポリイミド樹脂および(I)(メタ)アクリル系化合物の総重量100重量部に対して1重量部未満であると、十分な難燃効果が得られない場合がある。一方、総重量100重量部に対して100重量部を超えると、半硬化状態(Bステージ状態)の感光性樹脂フィルムにベタツキが見られたり、熱圧着時に樹脂がしみ出しやすくなったりする場合があり、さらに硬化物の物性に悪影響を与える場合があるために好ましくない。

[0302] [(I)(メタ)アクリル系化合物]

次に(I)(メタ)アクリル系化合物について説明する。本発明に係る感光性樹脂組成物に(I)(メタ)アクリル系化合物成分を含ませることにより、良好な硬化性を付与するだけでなく、感光性樹脂組成物から作製される感光性樹脂フィルムの熱加工時での粘弾性を下げ、熱ラミネート時の流動性を付与することができる。すなわち、比較的低温での熱ラミネートが可能となり、回路の凹凸を埋め込むことができる。

- [0303] 本発明において(I) (メタ)アクリル系化合物とは、(メタ)アクリル化合物、エポキシ(メタ)アクリレート、ポリエステル(メタ)アクリレート、ウレタン(メタ)アクリレート、イミド(メタ)アクリレートからなる群より選ばれる化合物を示す。なお、本発明において(メタ)アクリルとは、アクリルおよび／またはメタクリルを指すものとする。
- [0304] 上記(I) (メタ)アクリル系化合物は、1種類のみを用いてもよく、また、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。本発明における感光性樹脂組成物に含有される(I) (メタ)アクリル系化合物の総重量は、(G-1)可溶性ポリアミド樹脂100重量部に対して、1〜100重量部の範囲内であることが好ましく、1〜80重量部の範囲内であることがより好ましく、1〜50重量部の範囲内であることがさらに好ましい。
- [0305] (G-1)可溶性ポリアミド樹脂100重量部に対して、100重量部を超える(I) (メタ)アクリル系化合物を用いた場合、得られる感光性樹脂組成物から作製される感光性樹脂フィルムの耐熱性が低下し、ラミネート処理時に、(I) (メタ)アクリル系化合物がしみ出してしまう可能性がある。
- [0306] 本発明の感光性樹脂組成物に用いる(I) (メタ)アクリル系化合物としては、特に1分子中に少なくとも1つ以上のエポキシ基および1つ以上の(メタ)アクリル基を含有する(I) (メタ)アクリル系化合物を用いることが好ましい。このような(I) (メタ)アクリル系化合物を用いることにより、得られる感光性樹脂組成物から作製される感光性樹脂フィルムの耐加水分解性および銅箔への接着強度を向上させることが可能となる。
- [0307] 1分子中に少なくとも1つ以上のエポキシ基および1つ以上の(メタ)アクリル基を含有する(I) (メタ)アクリル系化合物としては、特に限定されないが、例えば、グリシジルメタクリレート等のグリシジル化合物、NKオリゴEA-1010、EA-6310(何れも商品名、新中村化学製)等のエポキシアクリレートを挙げることができる。
- [0308] また、本発明の感光性樹脂組成物に用いる(I) (メタ)アクリル系化合物としては、上記の他に1分子中に少なくとも2つ以上の水酸基を含有するエポキシ(メタ)アクリレートをを用いることが好ましく、さらには1分子中に少なくとも4つ以上の水酸基を含有するエポキシ(メタ)アクリレートをを用いることが好ましい。このようなエポキシ(メタ)アクリレートをを用いることにより、感光性樹脂組成物から得られる感光性樹脂フィルムのアルカリ水溶液への溶解性が向上し、現像時間の短縮化が実現できる。

- [0309] 1分子中に少なくとも2つ以上の水酸基を含有するエポキシ(メタ)アクリレートとしては、特に限定されないが、リポキシSP-2600(商品名、昭和高分子製)、NKオリゴEA-1020、NKオリゴEA-6340(何れも商品名、新中村化学製)、カラヤッドR-280、カラヤッドR-190(何れも商品名、日本化薬製)、Ebecryl600、Ebecryl3700(何れも商品名、ダイセルUCB)等のビスフェノールAタイプのエポキシアクリレート;Ebecryl3200、Ebecryl3500、Ebecryl3701、Ebecryl3703(何れも商品名、ダイセルUCB)等の変性ビスフェノールAタイプのエポキシアクリレート;NKオリゴEA-6320、NKオリゴEA-6340(何れも商品名、新中村化学製)等のフェノールノボラックエポキシアクリレート;カラヤッドR-167、MAX-2104(何れも商品名、日本化薬製)、デナコールアクリレートDA-212(商品名、ナガセ化成)等の変性1,6-ヘキサンジオールジアクリレート;デナコールアクリレートDA-721(商品名、ナガセ化成製)等の変性フタル酸ジアクリレート;NKオリゴEA-1020(商品名、新中村化学製)等のクレゾールノボラックエポキシアクリレート等を挙げることができる。
- [0310] 本発明に用いる感光性樹脂組成物には、上記のエポキシ(メタ)アクリレート、1分子中に少なくとも1つ以上のエポキシ基および1つ以上の(メタ)アクリル基を含有する(メタ)アクリル系化合物のほかに、ポリエステル(メタ)アクリレート、ウレタン(メタ)アクリレート、イミド(メタ)アクリレート、それ以外の(メタ)アクリル化合物を用いることができる。
- [0311] ポリエステル(メタ)アクリレートを用いることにより、得られる感光性樹脂組成物から作製される感光性樹脂フィルムに柔軟性を付与することができる。ポリエステル(メタ)アクリレートとしては、特に限定されないが、例えば、アロニックスM-5300、M-6100、M-7100(何れも商品名、東亜合成製)等を挙げることができる。
- [0312] ウレタン(メタ)アクリレートを用いることにより、得られる感光性樹脂組成物から作製される感光性樹脂フィルムに柔軟性を付与することができる。ウレタン(メタ)アクリレートとしては、特に限定されないが、例えば、アロニックスM-1100、M-1310(何れも商品名、東亜合成製)、カラヤッドUX-4101(商品名、日本化薬製)等を挙げることができる。
- [0313] イミド(メタ)アクリレートを用いることにより、得られる感光性樹脂組成物から作製さ

れる感光性樹脂フィルムを貼り合わせる基材(例えば、ポリイミドフィルム、銅箔等)への密着性を向上させることができる。イミド(メタ)アクリレートとしては、特に限定されないが、例えば、アロニックスTO-1534、TO-1429、TO-1428(何れも商品名、東亜合成製)を挙げることができる。

- [0314] さらに、上記に示した以外の(メタ)アクリル化合物としては、特に限定されないが、光照射による架橋密度を向上するためには、少なくとも2つの不飽和二重結合を有する多官能の(メタ)アクリル化合物を用いることが望ましい。また、得られる感光性樹脂組成物から作製される感光性樹脂フィルムに耐熱性を付与するために、1分子中に芳香環および／または複素環を少なくとも1つ有する(メタ)アクリル化合物を用いることが好ましい。
- [0315] 1分子中に芳香環および／または複素環を少なくとも1つ有し、かつ不飽和二重結合を少なくとも2つ有する(メタ)アクリル化合物としては、特に限定されないが、例えば、アロニックスM-210、M-211B(何れも商品名、東亜合成製)、NKエステルABE-300、A-BPE-4、A-BPE-10、A-BPE-20、A-BPE-30、BPE-100、BPE-200(何れも商品名、新中村化学製)等のビスフェノールA EO変性ジ(メタ)アクリレート;アロニックスM-208(商品名、東亜合成製)等のビスフェノールF EO変性($n=2\sim 20$)ジ(メタ)アクリレート;デナコールアクリレートDA-250(商品名、ナガセ化成製)、ビスコート#540(商品名、大阪有機化学工業製)等のビスフェノールA PO変性($n=2\sim 20$)ジ(メタ)アクリレート;デナコールアクリレートDA-721(商品名、ナガセ化成製)等のフタル酸PO変性ジアクリレート等を挙げることができる。さらに、芳香環は含まないが、アロニックスM-215(商品名、東亜合成製)等のイソシアヌル酸EO変性ジアクリレートやアロニックスM-315(商品名、東亜合成製)、NKエステルA-9300(商品名、新中村化学製)等のイソシアヌル酸EO変性トリアクリレートなどを挙げることができる。なお、上記EO変性とは、エチレンオキシド変性部位を有することを示し、PO変性とは、プロピレンオキシド変性部位を有することを示す。
- [0316] 上記(メタ)アクリル化合物のうち、1分子内のエチレンオキシド変性(EO変性)部位の繰り返し単位($-(CH_2CH_2O)-$)の数、または、1分子内のプロピレンオキシド変性(PO変性)部位の繰り返し単位($-(CH(CH_3)CH_2O)-$)の数が10以上である(メタ)

アクリル化合物を用いることが特に好ましい。上記の繰り返し単位を10以上有することにより、感光性樹脂組成物から作製される感光性樹脂フィルムにラミネート処理時の熱流動性を付与することができ、さらにアルカリ水溶液への溶解性を向上することもできる。

[0317] 上記のようなEO変性部位の繰り返し単位、または、PO変性部位の繰り返し単位の数に10以上有してなる(メタ)アクリル化合物としては、特に限定されないが、例えば、NKエステルA-BPE-10、A-BPE-20、A-BPE-30、BPE-100、BPE-200(何れも商品名、新中村化学製)等のビスフェノールA EO変性ジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールF EO変性($n=10\sim 20$)ジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールA PO変性($n=10\sim 20$)ジ(メタ)アクリレート等を挙げるができる。

[0318] このようなEO変性部位の繰り返し単位、または、PO変性部位の繰り返し単位の数に10以上有してなる(メタ)アクリル化合物は、本発明の感光性樹脂組成物に含有されるすべての(I)(メタ)アクリル系化合物の総重量に対して、少なくとも10重量部含有されていることが好ましく、少なくとも20重量部以上含有されていることがより好ましい。

[0319] [(J)その他の成分]

本実施の形態における感光性樹脂組成物には、上記の(G-1)可溶性ポリイミド樹脂、(H-1)フェノキシホスファゼン化合物、および(I)(メタ)アクリル系化合物以外に、(J)その他の成分が含有されていてもよい。(J)その他の成分としては、(J-1)エポキシ樹脂、(J-2)硬化促進剤および/または硬化剤、(J-3)光反応開始剤および/または増感剤を挙げるができる。

[0320] <(J-1)エポキシ樹脂>

本発明の感光性樹脂組成物に(J-1)エポキシ樹脂を含有させることにより、感光性樹脂組成物を用いて作製される感光性樹脂フィルムの、銅箔やポリイミドフィルム等に対する接着性を向上させることができる。

[0321] 上記エポキシ樹脂としては、特に限定されないが、例えば、エピコート828、834、1001、1002、1003、1004、1005、1007、1010、1100L(何れも商品名、ジャパンエポキシレジン(株)製)等のビスフェノールA型エポキシ樹脂; ESCN-220L、22

OF、220H、220HH、180H65(何れも商品名、ジャパンエポキシレジン(株)製)等のオークレゾールノボラック型エポキシ樹脂;EPPN-502H(商品名、日本化薬(株)製)等のトリスヒドロキシフェニルメタン型エポキシ樹脂;ESN-375(商品名、新日鐵化学(株))等のナフタレンアラルキルノボラック型エポキシ樹脂;ESN-185(商品名、新日鐵化学(株))等のノボラック型エポキシ樹脂;YX4000H(商品名、油化シェル(株)社製)等のビスフェノール型エポキシ樹脂を挙げることができる。

[0322] また、上記の他、ビスフェノールAグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、ビスフェノールFグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、ノボラックグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、グリシジリエステル型エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂、環状脂肪族エポキシ樹脂、芳香族型エポキシ樹脂、ハロゲン化エポキシ樹脂等であってもよい。

[0323] 本発明の感光性樹脂組成物に含有させる(J-1)エポキシ樹脂は、上記エポキシ樹脂のうち、1種または2種以上を組み合わせて用いればよい。なお、上記(J-1)エポキシ樹脂は、(G-1)可溶性ポリイミド樹脂100重量部に対し、必要に応じて1〜100重量部の範囲内で用いることが好ましく、1〜50重量部の範囲内で用いることがより好ましく、2〜30重量部の範囲内で用いることが特に好ましい。上記(J-1)エポキシ樹脂が、(G-1)可溶性ポリイミド樹脂100重量部に対して1重量部未満であると、得られる感光性樹脂フィルムの接着性が低下してしまう傾向にあり、一方、100重量部を超えると耐熱性および耐屈曲性の低下を引き起こす可能性がある。

[0324] <(J-2)硬化促進剤・硬化剤>

本発明の感光性樹脂組成物の材料として上記(J-1)エポキシ樹脂を用いた場合、感光性樹脂組成物を用いて作製される感光性樹脂フィルムの硬化を効率良く行うために、感光性樹脂組成物に(J-2)硬化促進剤および／または硬化剤を添加してもよい。このような(J-2)硬化促進剤および／または硬化剤としては特に限定されないが、例えば、(J-1)エポキシ樹脂の硬化を効率良く行うためには、イミダゾール系化合物、酸無水物、第3級アミン類、ヒドラジン類、芳香族アミン類、フェノール類、トリフェニルホスフィン類、有機過酸化物などを挙げることができる。これらの(J-2)硬化促進剤および／または硬化剤のうち、1種または2種以上を組み合わせて用いればよい。

[0325] 上記(J-2)硬化促進剤および／または硬化剤の使用量は、(G-1)可溶性ポリイミド樹脂100重量部に対し0.1〜20重量部の範囲内であることが好ましく、1〜20重量部の範囲内であることがより好ましく、1〜15重量部の範囲内であることが特に好ましい。上記(J-2)硬化促進剤および／または硬化剤が、(G-1)可溶性ポリイミド樹脂100重量部に対して0.1重量部未満であると、(J-1)エポキシ樹脂の硬化が十分に行われず、逆に20重量部を超えると耐熱性の低下を引き起こす可能性がある。

[0326] <(J-3)光反応開始剤・増感剤>

また、本発明の感光性樹脂組成物には、(J-3)光反応開始剤および／または増感剤を含有することが好ましい。(J-3)光反応開始剤および／または増感剤を添加してなる感光性樹脂組成物を用いて作製された感光性樹脂フィルムを露光した場合に、露光領域にて架橋反応や重合反応を促進することができる。これにより、露光領域と未露光領域とで、感光性樹脂フィルムのアルカリ水溶液への溶解性を十分に異なるようにすることができる。その結果、感光性樹脂フィルム上にパターンを好適に現像することが可能になる。

[0327] 上記光反応開始剤としては、ラジカル発生剤、光カチオン発生剤、光塩基発生剤、光酸発生剤等を挙げることができる。

[0328] 上記ラジカル発生剤としては、g線程度の長波長の光によりラジカルを発生するものが好ましく、例えば、2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン等のケトン化合物;ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)-フェニルホスフィンオキサイド、ビス(2, 6-ジメトキシベンゾイル)-2, 4, 4-トリメチルペンチルホスフィンオキサイド等のホスフィンオキサイド化合物;ビス(2, 4-シクロペンタジエン-1-イル)-ビス(2, 6-ジフルオロ-3-(1H-ピロール-1-イル)-フェニル)チタニウム等のチタノセン化合物が挙げることができるが、特に限定されるものではない。上記化合物の中でも、ホスフィンオキサイド化合物やチタノセン化合物を用いることが特に好ましい。

[0329] また、上記光カチオン発生剤としては、例えば、ジメトキシアントラキノンスルホン酸のジフェニルヨードニウム塩等のジフェニルヨードニウム塩類、トリフェニルスルフォニウム塩類、ピリリニウム塩類、トリフェニルオニウム塩類、ジアゾニウム塩類等を挙げ

ることができるが、特に限定されるものではない。なお、上記塩類の他、カチオン硬化性の高い脂環式エポキシやビニルエーテル化合物を混合することがより好ましい。

[0330] さらに、上記光塩基発生剤としては、例えば、ニトロベンジルアルコールやジニトロベンジルアルコールとイソシアナートとの反応により得られるベンジルアルコールーウレタン化合物；ニトロ-1-フェニルエチルアルコールやジニトロ-1-フェニルエチルアルコールとイソシアナートとの反応により得られるフェニルアルコールーウレタン化合物；ジメトキシ-2-フェニル-2-プロパノールとイソシアナートとの反応により得られるプロパノールーウレタン化合物等を挙げることができるが、特に限定されるものではない。

[0331] また、光酸発生剤としては、例えば、ヨードニウム塩、スルフォニウム塩、オニウム塩等のスルホン酸を発生させる化合物；ナフトキノンジアジド等のカルボン酸を発生させる化合物を挙げることができるが、特に限定されるものではない。また、ジアゾニウム塩や、ビス(トリクロロメチル)トリアジン類等の化合物は、光の照射によりスルホン基を生成させることができるので、これらの化合物も好ましく用いることができる。

[0332] 一方、上記増感剤としては、特に限定されるものではないが、例えば、ミヒラケトン、ビス-4, 4'-ジエチルアミノベンゾフェノン、3, 3'-カルボニルビス(7-ジエチルアミノ)クマリン、2-(p-ジメチルアミノスチリル)キノリン、4-(p-ジメチルアミノスチリル)キノリン等を挙げることができる。

[0333] 上記(J-3)光反応開始剤および／または増感剤は、1種または2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0334] 上記(J-3)光反応開始剤および／または増感剤の使用量は、上記(G-1)可溶性ポリイミド樹脂および(I) (メタ)アクリル系化合物の総重量100重量部に対して、0. 001〜10重量部の範囲内であることが好ましく、0. 01〜10重量部の範囲内であることがより好ましい。上記(J-3)光反応開始剤および／または増感剤の使用量が、(G-1)可溶性ポリイミド樹脂および(I) (メタ)アクリル系化合物の総重量100重量部に対して、0. 001重量部未満である場合、または10重量部を超える場合には、増感効果が得られず、現像性に対して悪い影響を及ぼす可能性がある。

[0335] また、光反応開始剤のうちラジカル発生剤と、増感剤とを組み合わせ用いる場合

には、ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)フェニルホスフィンオキシド等の過酸化物と3, 3', 4, 4'-テトラ(t-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノンとの組み合わせが特に好ましい。

[0336] 〔感光性樹脂組成物〕

本発明に係る感光性樹脂組成物は、上記(G-1)可溶性ポリイミド樹脂と、(H-1)フェノキシホスファゼン化合物、および／または、(H-1)フェノキシホスファゼン化合物を架橋してなる(G-2)架橋フェノキシホスファゼン化合物と、(I) (メタ)アクリル系化合物とを少なくとも含んでおり、好ましくは、(J)その他の成分を含むものである。

[0337] <感光性樹脂組成物の製造>

本発明に係る感光性樹脂組成物の製造(調製)方法、すなわち、上記各成分の配合方法としては、特に限定されるものではないが、上記各成分を良好に溶解する有機溶媒に溶解させることにより、感光性樹脂組成物の溶液を得る方法を挙げることができる。より具体的には、例えば、上記各成分を適当な溶媒に添加して攪拌することにより感光性樹脂組成物の溶液を得てもよいし、上記各成分をそれぞれ適当な溶媒に溶解して成分毎の溶液を調製し、これを混合することによっても得ることができる。

[0338] このとき用いられる有機溶媒としては、ポリイミド系樹脂の溶剤として用いられる公知の有機溶媒を用いることができる。具体的には、例えば、芳香族炭化水素、ケトン類、エステル類、エーテル類(環状エーテル類、グリコールエーテル類など)、N-置換アミド類、アルコール類、カルボン酸類、アミン類、塩素系溶剤等の有機溶媒を挙げることができる。なお、後の工程にて、上記有機溶媒の除去を行うので、上記感光性樹脂組成物に含有される成分を溶解し、できるだけ沸点の低いものを選択することが製造工程上有利である。中でも、沸点が170℃以下、好ましくは160℃以下の低沸点の有機溶媒を好ましく用いることができる。

[0339] 上記低沸点の有機溶媒としては、具体的には、例えば、テトラヒドロフラン、ジオキソラン、ジオキサン等の環状エーテル;エチレングリコールジメチルエーテル、トリグリム、ジエチレングリコール、エチルセロソルブ、メチルセロソルブ、ジエチルエーテル、各種プロピレングリコールエーテル等の鎖状エーテル等のエーテル類;メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ブタノール等のアルコール類;アセトン、メチル

エチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類；シクロペンタノン、シクロヘキサノン等のシクロアルカン類；酢酸エチル等のエステル類；等が好ましく用いられる。また、上記エーテル類に、トルエン、キシレン類、グリコール類、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、環状シロキサン、鎖状シロキサン等を混合した混合溶媒も好ましく用いることができる。これら有機溶媒は、単独で用いてもよいし、2種類以上を適宜組み合わせた混合物として用いてもよい。

[0340] <感光性樹脂組成物の利用>

本発明に係る感光性樹脂組成物の利用方法は特に限定されるものではないが、具体的には、例えば、上記感光性樹脂組成物を用いて形成されてなる感光性樹脂フィルムまたは感光性樹脂シート、樹脂製剤等を挙げることができる。

[0341] 上記感光性樹脂フィルムとは、感光性樹脂組成物をフィルム状に形成したものである。上記感光性樹脂フィルムは、例えば、パターン回路の形成に用いるパターン回路用レジストフィルム、絶縁保護層の形成に用いる感光性カバーレイフィルム、層間絶縁層の形成に用いる感光性ドライフィルムレジスト等、種々の用途に用いることができるが、これに限定されるものではない。また、感光性樹脂フィルムは、その用途に応じた構成のフィルムとなっている。

[0342] なお、本発明では、上記各用途に用いられる感光性樹脂フィルムのうち、感光性カバーレイフィルムおよび感光性ドライフィルムレジストについては、両者をまとめて感光性ドライフィルムレジストと総称する。

[0343] また、上記感光性樹脂組成物、またはこれを用いた感光性樹脂フィルムや感光性樹脂製剤を用いて形成された樹脂層を少なくとも1層含む積層体も本発明の利用方法の一つである。この積層体は、例えば、回路基板、または多層プリント配線板として好適に用いることができる。

[0344] 本発明に係る感光性樹脂組成物は、上述した溶液状の状態で樹脂製剤として用いることができる。その他必要に応じて各種溶媒や添加剤を加えて樹脂製剤として用いてもよい。本発明に係る感光性樹脂組成物を含む樹脂製剤は、コーティング剤またはワニスとして用いることができ、例えば、ガラス布、ガラスマット、芳香族ポリアミド繊維布、芳香族ポリアミド繊維マット等の各種繊維に含浸させることもできる。このように

繊維に含浸させた感光性樹脂組成物を半硬化させれば、繊維強化型樹脂シートを得ることができる。

[0345] また、本発明に係る感光性樹脂組成物は、あらかじめシート状に成形加工しておくことによって、感光性樹脂フィルムまたは感光性樹脂シートとして用いることができる。具体的には、(1)感光性樹脂組成物のみからなる単層シート、(2)基材として用いられるフィルム(フィルム基材)の片面あるいは両面に上記感光性樹脂組成物からなる樹脂層を設けてなる2層シートまたは3層シート、(3)フィルム基材と感光性樹脂組成物からなる樹脂層とを交互に積層した多層シート等の積層体を挙げることができる。

[0346] 次に、上記感光性樹脂フィルムとして感光性ドライフィルムレジストを一例に挙げて具体的に説明し、この感光性ドライフィルムレジストを用いて作製されるプリント配線板の一例について具体的に説明するが、これに限定されるものではない。

[0347] <感光性ドライフィルムレジスト>

感光性ドライフィルムレジストは、上述した感光性樹脂組成物の有機溶媒溶液を支持体フィルム上に均一に塗布・乾燥して作製される。感光性樹脂組成物の有機溶媒溶液を支持体フィルム上に均一に塗布した後、加熱および／または熱風吹き付けを行う。これによって、上記有機溶媒が除去され、感光性樹脂組成物がフィルム状となった感光性ドライフィルムレジストを得ることができる。このように形成された感光性ドライフィルムレジストは、感光性樹脂組成物を半硬化状態(Bステージ状態)で保ったものである。それゆえ、熱ラミネート処理等の熱圧着処理を行う場合には適度な流動性を持ち、プリント配線板のパターン回路の埋め込みを好適に行うことができる。また、パターン回路を埋め込んだ後、露光処理、熱圧着処理、加熱キュアを行うことによって、完全に硬化させることができる。

[0348] 上記加熱および／または熱風吹き付けを行うことによって、感光性樹脂組成物の有機溶媒溶液を乾燥させる際の乾燥温度は、感光性樹脂組成物に含有される(メタ)アクリル基、エポキシ基などの硬化性基が反応しない程度の温度であればよい。具体的には、120℃以下であることが好ましく、100℃以下であることが特に望ましい。また、乾燥時間は有機溶媒を除去することが可能な範囲内で、より短い時間とすることが好ましい。

- [0349] 上記支持体フィルムの材料としては、得に限定されないが、ポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム、ポリフェニレンサルファイドフィルム、ポリイミドフィルムなど、通常市販されている各種のフィルムが使用可能である。上記支持体フィルムのうち、ある程度の耐熱性を有し、比較的安価に手に入る点から、PETフィルムが多く用いられる。なお、支持体フィルムは、感光性ドライフィルムレジストとの密着性および剥離性を向上させるために、感光性ドライフィルムレジストとの接合面が表面処理されているものを用いてもよい。
- [0350] また、支持体フィルムの厚みは、特に限定されないが、5〜50 μm の範囲内であることが好ましく、10〜30 μm の範囲内であることがより好ましい。支持体フィルムの厚みが5 μm 未満であると、支持体フィルムにしわが生じて、操作性が低下する傾向がある。また、支持体フィルムの厚みが50 μm を超えると、感光性ドライフィルムレジストを巻き取り難くなるという問題が生じる。
- [0351] さらに、感光性樹脂組成物の有機溶媒溶液を支持体フィルムに塗布し、乾燥することにより作製した感光性ドライフィルムレジストの上には、保護フィルムを積層することが好ましい。保護フィルムを積層することにより、空気中のゴミやチリが付着することを防ぎ感光性ドライフィルムレジストの乾燥による品質の劣化を防ぐことができる。
- [0352] 保護フィルムは、感光性ドライフィルムレジスト面に10℃〜50℃の温度でラミネートして積層することが好ましい。なお、ラミネート処理時の温度が50℃よりも高くなると、保護フィルムの熱膨張を招き、ラミネート処理後の保護フィルムにしわやカールが生じる場合がある。
- [0353] 上記保護フィルムは、感光性ドライフィルムレジストの使用時には剥離させるため、保護フィルムと感光性ドライフィルムレジストとの接合面は、保管時には適度な密着性を有し、かつ剥離性に優れていることが好ましい。
- [0354] 保護フィルムの材料としては、特に限定されるものではないが、例えば、ポリエチレンフィルム(PEフィルム)、ポリエチレンビニルアルコールフィルム(EVAフィルム)、「ポリエチレンとポリエチレンビニルアルコールとの共重合体フィルム」(以下(PE+EVA)共重合体フィルムと略す)、「PEフィルムと(PE+EVA)共重合体フィルムとの貼り合せ体」、または「(PE+EVA)共重合体とポリエチレンとの同時押し出し製法による

フィルム」(片面がPEフィルム面であり、もう片面が(PE+EVA)共重合体フィルム面であるフィルム)等を挙げることができる。

- [0355] 上記PEフィルムは安価であり、表面の滑り性に優れているという長所がある。また、(PE+EVA)共重合体フィルムは、感光性ドライフィルムレジストへの適度な密着性と剥離性とを備えている。このような保護フィルムを用いることにより、保護フィルム、感光性ドライフィルムレジスト、支持体フィルムの3層を有する三層構造シートをロール状に巻き取った場合に、その表面の滑り性を向上させることができる。

- [0356] <プリント配線板>

次に、上記感光性ドライフィルムレジストを用いて作製されるプリント配線板について説明する。上記感光性ドライフィルムレジストは、例えば、プリント配線板の層間絶縁層の形成に用いられる。

- [0357] そこで、本発明に係る感光性ドライフィルムレジストを層間絶縁層として形成してなるプリント配線板を作製する手法について説明する。プリント配線板として、パターン回路が形成されてなる銅箔(以下、回路付きCCLとも言う。)を用いる場合を例に挙げて説明するが、多層のプリント配線板を形成する場合にも、同様の手法により層間絶縁層を形成することができる。

- [0358] まず、上記にて説明した保護フィルム、感光性ドライフィルムレジスト、支持体フィルムを有してなる三層構造シートから保護フィルムを剥離する。以下では、保護フィルムが剥離されたものを「支持体フィルム付き感光性ドライフィルムレジスト」と記載する。そして、感光性ドライフィルムレジストと回路付きCCLとが対向するように、該回路付きCCLを、支持体フィルム付き感光性ドライフィルムレジストにて覆い、熱圧着によって貼り合わせる。この熱圧着による貼り合わせは、熱プレス処理、ラミネート処理(熱ラミネート処理)、熱ロールラミネート処理等によって行えばよく、特に限定されるものではない。

- [0359] 上記貼り合わせを、熱ラミネート処理、または熱ロールラミネート処理(以下、ラミネート処理と記載)によって行う場合、処理温度は、ラミネート処理が可能である下限の温度(圧着可能温度)以上であればよい。具体的には、上記処理温度は、50〜150℃の範囲内であることが好ましく、60〜120℃の範囲内であることがより好ましく、特

に80ー120℃の範囲内であることが好ましい。

- [0360] 上記処理温度が150℃を超えると、ラミネート処理時に、感光性ドライフィルムレジストに含まれる感光性反応基の架橋反応が生じ、感光性ドライフィルムレジストの硬化が進行する場合がある。一方、上記処理温度が50℃未満であると、感光性ドライフィルムレジストの流動性が低くなり、パターン回路を埋め込むことが困難となる。さらに、回路付きCCLの銅回路や該回路付きCCLのベースフィルムとの接着性が低下する場合がある。
- [0361] 上記の熱圧着処理によって、回路付きCCL上に感光性ドライフィルムレジストが積層され、さらに支持体フィルムが積層されたサンプルが得られる。次いで、この貼り合わせサンプルについてパターン露光および現像を行う。パターン露光および現像に際しては、上記貼り合わせサンプルの支持体フィルム上にフォトマスクパターンを配置し、該フォトマスクを介して露光処理を行う。その後、支持体フィルムを剥離して現像処理を行うことにより、フォトマスクパターンに応じた穴(ビア)が形成される。
- [0362] なお、上記支持体フィルムは、露光処理後に剥離しているが、回路付きCCL上に支持体フィルム付き感光性ドライフィルムレジストが貼り合わせられた後に、すなわち、露光処理を行う前に剥離してもよい。ただし、感光性ドライフィルムレジストを保護する点からは、露光処理が完了した後に剥離することが好ましい。
- [0363] ここで露光に用いる光源としては、300ー430nmの光を有効に放射する光源が好ましい。この理由は、感光性ドライフィルムレジストに含有される光反応開始剤が、通常450nm以下の光を吸収して機能するためである。
- [0364] また、上記現像処理に用いる現像液としては、塩基性化合物が溶解した塩基性溶液を用いればよい。塩基性化合物を溶解させる溶媒としては、上記塩基性化合物を溶解することができる溶媒であれば特に限定されないが、環境問題等の観点から、水を使用することが特に好ましい。
- [0365] 上記塩基性化合物としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム等のアルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物または炭酸塩や、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド等の有機アミン化合物等を挙げることができる。具体的には、実施の形態1の<現像剤>の項にて挙げた化合物を用

いることができる。上記塩基性化合物は1種を用いてもよいし、2種以上の化合物を用いてもよい。

[0366] 上記塩基性溶液に含有される塩基性化合物の濃度は、0.1〜10重量%の範囲内であることが好ましいが、感光性ドライフィルムレジストの耐アルカリ性の点から、0.1〜5重量%の範囲内とすることがより好ましい。

[0367] なお、現像処理の方法としては、特に限定されないが、塩基性溶液中に現像サンプルを入れて攪拌する方法や、現像液をスプレー状にして現像サンプルに噴射する方法等が挙げられる。

[0368] 本発明においては、特に、液温40℃に調整した1重量%濃度の水酸化ナトリウム水溶液を現像液に用い、スプレー現像機を用いて行う現像処理が好ましい。ここで、スプレー現像機とは、現像液をスプレー状にしてサンプルに噴射する装置であれば特に限定されない。

[0369] また、感光性ドライフィルムレジストのパターンが描けるまでの現像時間は、パターンが描ける時間であればよいが、180秒以下の時間で現像できることが好ましく、90秒以下の時間で現像できることがより好ましく、60秒以下の時間で現像できることが最も好ましい。現像時間が180秒を超えると生産性の点から好ましくない。

[0370] ここで、現像時間の目安として、半硬化状態(Bステージ状態)の感光性ドライフィルムレジストの溶解時間を測定する方法がある。具体的には、感光性ドライフィルムレジストを銅箔光沢面に貼り合わせたサンプルを、未露光の状態で、1重量%濃度の水酸化ナトリウム水溶液(液温40℃)を現像液として、スプレー圧0.85MPaで、スプレー現像処理を行うという方法である。このスプレー現像処理により、感光性ドライフィルムレジストが180秒以下の時間で溶解して除去されることが好ましい。感光性ドライフィルムレジストが溶解除去されるまでの時間が180秒を超えると、作業性が低下する。

[0371] 上記のように露光・現像処理が施された後、感光性ドライフィルムレジストに対して、加熱キュアを行うことにより、感光性ドライフィルムレジストが完全に硬化する。これにより、硬化した感光性ドライフィルムレジストは、プリント配線板の層間絶縁層となる。

[0372] また、多層のプリント配線板を形成する場合には、プリント配線の保護層を層間絶

縁層とし、該層間絶縁層上に、さらにスパッタリングや鍍金、もしくは銅箔との貼り合わせ等を行った後、パターン回路を形成し、上記のように感光性ドライフィルムレジストをラミネートすればよい。これにより、多層のプリント配線板を作製することができる。

[0373] なお、本実施の形態では、感光性ドライフィルムレジストを、プリント配線板の絶縁保護材料または層間絶縁材料として用いる場合について説明したが、上記の用途以外に用いることも可能である。

[0374] 〔実施の形態3〕

本実施の形態に係る感光性樹脂組成物は、(K)カルボキシ基及び／又は水酸基を有する可溶性ポリイミド樹脂、特定の(L)フェノキシホスファゼン化合物、並びに(M)(メタ)アクリル系化合物を含有するものであるが、必要に応じて(N)その他の成分が含有されていても良い。例えば、得られる感光性ドライフィルムレジストに接着性、難燃性、耐熱性、耐屈曲性等の諸物性を付与するような成分を含有することができる。なお、本実施の形態に係る感光性ドライフィルムレジストは、本実施の形態に係る感光性樹脂組成物から作製されるものである。以下、各成分について詳細に説明する。

[0375] <(K)カルボキシ基及び／又は水酸基を有する可溶性ポリイミド樹脂>

本実施の形態に係る感光性樹脂組成物において、カルボキシ基及び／又は水酸基を有する可溶性ポリイミド樹脂を用いることにより、得られる感光性ドライフィルムレジストに、耐熱性、耐屈曲性、優れた機械特性、電気絶縁性、耐薬品性を付与することができる。更に、カルボキシ基及び／又は水酸基(好ましくはフェノール性水酸基)を含有しているので、水系現像が可能となる。

[0376] 上記(K)カルボキシ基及び／又は水酸基を有する可溶性ポリイミド樹脂は、上記実施の形態2にて説明した(G-1)可溶性ポリイミド樹脂と同様のものを用いることができる。

[0377] すなわち、(K)カルボキシ基及び／又は水酸基を有する可溶性ポリイミド樹脂は、例えば側鎖等に炭素間二重結合を有することが好ましい。また、有機溶媒に対する溶解性や重量平均分子量、酸当量等も同様のものを用いることができる。上記有機溶媒も実施の形態2にて用いたものと同様のものを用いることができる。

[0378] <(K)カルボキシル基及び／水酸基を有する可溶性ポリイミド樹脂の製造方法>
以下、上記カルボキシル基及び／又は水酸基を有する可溶性ポリイミドの製造方法を説明するために、ポリアミド酸の合成方法、及びポリアミド酸を脱水閉環してイミド化する方法について説明する。

[0379] <ポリアミド酸の合成>

ポリアミド酸の合成方法は、実施の形態1及び2と同様の方法にて行うことができる。すなわち、上記(K)カルボキシル基及び／又は水酸基を有する可溶性ポリイミド樹脂は、その前駆体であるポリアミド酸から得ることができる。このポリアミド酸は、有機溶媒中でジアミンと酸二無水物とを反応させることにより得ることができる。具体的には、アルゴン、窒素等の不活性雰囲気中において、ジアミンを有機溶媒中に溶解、又はスラリー状に拡散させて、ジアミン溶液とする。一方、酸二無水物は、有機溶媒に溶解、又はスラリー状に拡散させた状態とした後、あるいは固体の状態で、上記ジアミン溶液中に添加すればよい。上記及び酸二無水物は、上記実施の形態2にて(G-1)可溶性ポリイミドを製造するために用いたジアミン及び酸二無水物と同様のものを用いることができる。

[0380] ただし、本実施の形態においては、上記ジアミンと酸二無水物の反応(ポリアミド酸の合成反応)の温度条件は、特に限定されないが、80℃以下であることが好ましく、より好ましくは0〜50℃がよい。80℃を超えると、ポリアミド酸が分解する恐れがあり、逆に0℃以下だと、重合反応の進行が遅くなる場合がある。また、反応時間は10分〜30時間の範囲で任意に設定すればよい。

[0381] さらに、上記ポリアミド酸の合成反応に使用する有機溶媒としては、有機極性溶媒であれば特に限定されるものではなく、実施の形態2で挙げた有機溶媒や、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジオキソラン等のエーテル系溶媒等を挙げることができる。

[0382] <ポリアミド酸のイミド化>

また、上記ポリアミド酸をイミド化する方法は、実施の形態2と同様の方法を用いることができる。また、さらに、フッ素系樹脂によるコーティング等の離型処理を施した容器に直接ポリアミド酸溶液を入れ、減圧下で加熱乾燥することによって、ポリアミド酸の脱水閉環を行うこともできる。

[0383] <アクリル基、メタクリル基、ビニル基、アリル基からなる群より選ばれる少なくとも1種以上の炭素間二重結合を有するポリイミド>

次に、得られた(K)カルボキシル基及び／又は水酸基を有する可溶性ポリイミド樹脂を変性して、ポリイミドにアクリル基、メタクリル基、ビニル基、アリル基のような感光性基を導入する方法について説明する。

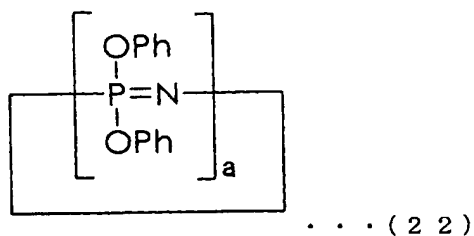
[0384] 本実施の形態に係るカルボキシル基及び／又は水酸基を有する可溶性ポリイミドは、上記二重結合ポリイミド樹脂であることが好ましい。すなわち、分子中、例えば側鎖にアクリル基、メタクリル基、ビニル基、アリル基からなる群より選ばれる少なくとも1種以上の炭素間二重結合を有することがより好ましい。なお、上記可溶性ポリイミドは、前述した官能基以外の炭素間二重結合を有する官能基を有していてもよい。

[0385] 本実施の形態における二重結合ポリイミド樹脂は、カルボキシル基及び／又は水酸基を有する可溶性ポリイミド樹脂に炭素間二重結合を有する化合物を反応させ、変性することにより得ることができる。この可溶性ポリイミド樹脂に反応させる化合物や用いる溶媒、反応条件等は実施の形態2と同様にして行うことができる。

[0386] <(L)フェノキシホスファゼン化合物>

次に、(L)フェノキシホスファゼン化合物について説明する。本実施の形態の(L)フェノキシホスファゼン化合物は、一般式(22)：

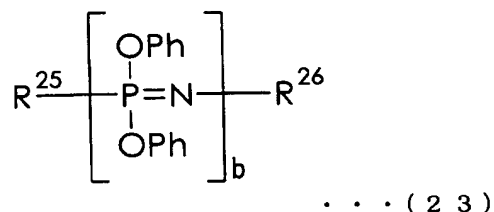
[0387] [化31]



(式中、aは3から30までの整数を示す。)で表される(L-1)環状フェノキシホスファゼン化合物、

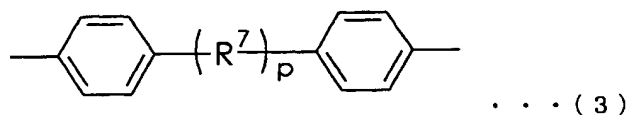
又は一般式(23)：

[0388] [化32]



(式中、 R^{25} は、基 $-\text{N}=\text{P}(\text{OPh})_3$ 若しくは基 $-\text{N}=\text{P}(\text{O})(\text{OPh})_2$ を示し、 R^{26} は、基 $-\text{P}(\text{OPh})_4$ 若しくは基 $-\text{P}(\text{O})(\text{OPh})_3$ を示す。)で表される(L-2)鎖状フェノキシホスファゼン化合物のうち少なくともいずれか一方を含むフェノキシホスファゼン化合物において、フェニル基が脱離した酸素原子間に、o-フェニレン基、m-フェニレン基、p-フェニレン基、又は下記一般式(3)：

[0389] [化33]



(式中、 R^7 は、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{S}-$ 若しくは $-\text{O}-$ を示す。 p は、0若しくは1を示す。)で表されるビスフェニレン基のいずれか一つを含む架橋基を介在することにより架橋された構造を有する(L-3)架橋フェノキシホスファゼン化合物を含有することを特徴とする。

[0390] 更には、前記(L-3)架橋フェノキシホスファゼン化合物におけるフェニル基の含有割合が、(L-1)環状フェノキシホスファゼン化合物又は(L-2)鎖状フェノキシホスファゼン化合物のうち少なくともいずれか一方を含むホスファゼン化合物中の全フェニル基の総数を基準とした場合に50～99.9%であることが好ましい。なお、フェニル基の含有割合は、元素分析値から求めることができる。

[0391] このような(L)フェノキシホスファゼン化合物は、従来のリン系化合物に比べ、耐加水分解性に優れる。また、従来のプロポキシ化ホスファゼンに比べ、耐熱性に優れ、

得られる感光性ドライフィルムレジストの接着性等の物性を低下させることなく、難燃性を付与することができる。特に、前記の(L-3)架橋フェノキシホスファゼン化合物は、ポリイミド系樹脂との相溶解性に優れるため、ブリードを起こしにくく、また、揮発性が低く、燃焼時のドリッピング等を抑制できるのでより好ましい。

[0392] 上記のような(L-3)架橋フェノキシホスファゼン化合物としては、特に限定されないが、SPB-100、SPE-100、SPS-100、SPB-156(大塚化学製)を挙げることができる。

[0393] (L)フェノキシホスファゼン化合物には、上記(L-3)架橋フェノキシホスファゼン化合物以外に、上記(L-1)環状フェノキシホスファゼン化合物、上記(L-2)鎖状フェノキシホスファゼン化合物等のフェノキシホスファゼン化合物を含有しても良い。

[0394] 上記(L)フェノキシホスファゼン化合物の使用量は、上記(K)カルボキシル基及び／又は水酸基を有する可溶性ポリイミド樹脂、及び後述する(M)(メタ)アクリル系化合物の総量100重量部に対し、1〜100重量部の範囲内とすることが好ましく、1〜50重量部の範囲内とすることがより好ましく、1〜40重量部の範囲内とすることが特に好ましい。

[0395] 上記(L)フェノキシホスファゼン化合物の使用量が、(K)カルボキシル基及び／又は水酸基を有する可溶性ポリイミド樹脂及び(L)フェノキシホスファゼン化合物の総量100重量部に対して1重量部未満であると、十分な難燃効果が得られない場合がある。一方、100重量部を超えると、Bステージ状態の感光性ドライフィルムレジストにベタツキが見られたり、熱圧着時に樹脂がしみ出しやすくなったりする場合があり、さらに硬化物の物性に悪影響を与える場合があるため好ましくない。

[0396] <(M)(メタ)アクリル系化合物>

次に(M)(メタ)アクリル系化合物について説明する。感光性樹脂組成物に(M)(メタ)アクリル系化合物を含有することにより、良好な硬化性を付与するだけでなく、作製される感光性ドライフィルムレジストの熱加工時での粘弾性を下げ、熱ラミネート時の流動性を付与することができる。すなわち、比較的低温での熱ラミネートが可能となり、回路の凹凸を埋め込むことができる。

[0397] 本実施の形態における(M)(メタ)アクリル系化合物としては、実施の形態2にて用

いた(I)(メタ)アクリル系化合物と同様のものを用いることができる。また、(M)(メタ)アクリル系化合物の配合量等の条件も実施の形態2と同様にして用いることが好ましい。

[0398] <(N)その他の成分>

本発明の感光性樹脂組成物には、上記(K)カルボキシ基及び／又は水酸基を有する可溶性ポリイミド樹脂、(L)フェノキシホスファゼン化合物、並びに(M)(メタ)アクリル系化合物以外に、必要に応じて(N)その他の成分が含有されていてもよい。(N)その他の成分としては、例えば、エポキシ樹脂、硬化促進剤及び／又は硬化剤、光反応開始剤及び／又は増感剤を挙げることができる。

[0399] <エポキシ樹脂>

エポキシ樹脂を用いることにより、作製される感光性ドライフィルムレジストに銅箔やポリイミドフィルム等に対する接着性を向上することができる。

[0400] 上記エポキシ樹脂としては、特に限定されないが、例えば、実施の形態2にて用いた(J-1)エポキシ樹脂と同様のものを用いることができる。また、エポキシ樹脂の使用量等の条件も実施の形態2と同様にして用いることが好ましい。

[0401] <硬化促進剤及び／又は硬化剤>

感光性樹脂組成物の材料としてエポキシ樹脂を用いた場合、作製される感光性ドライフィルムレジストの硬化を効率良く行うために、感光性樹脂組成物に硬化促進剤及び／又は硬化剤を添加してもよい。このような硬化促進剤及び／又は硬化剤としては特に限定されないが、例えば、実施の形態2にて用いた(J-2)硬化促進剤および／または硬化剤と同様のものを用いることができる。また、硬化促進剤及び／又は硬化剤の使用量等の条件も実施の形態2と同様にして用いることが好ましい。

[0402] <光反応開始剤・増感剤>

光反応開始剤及び／又は増感剤を添加してなる感光性ドライフィルムレジストを露光した場合に、露光領域にて架橋反応や重合反応を促進することができる。これにより、露光領域と未露光領域とで、感光性ドライフィルムレジストの水系現像液への溶解性を十分に異なるようにすることができ、それゆえに、感光性ドライフィルムレジスト上にパターンを好適に現像することが可能になる。

[0403] 上記光反応開始剤及び／又は増感剤としては、実施の形態2にて用いた(J-3)光反応開始剤および／または増感剤と同様のものを用いることができる。また、光反応開始剤及び／又は増感剤の使用量等の条件も実施の形態2と同様にして用いることが好ましい。

[0404] <感光性樹脂組成物の調製方法及び感光性ドライフィルムレジストの作製方法>

続いて、感光性樹脂組成物の調製方法及び感光性ドライフィルムレジストの作製方法について説明する。感光性ドライフィルムレジストは、感光性樹脂組成物の有機溶媒溶液を支持体フィルム上に均一に塗布・乾燥して作製される。

[0405] <感光性樹脂組成物の調製方法>

まず、本発明の感光性樹脂組成物の調製方法について説明する。本発明の感光性樹脂組成物は、(A)可溶性ポリイミド、(L)フェノキシホスファゼン化合物、(C)(メタ)アクリル系化合物、並びに必要に応じて(D)その他の成分をある割合で混合したものであり、それを有機溶媒に均一に溶解させた溶液を感光性樹脂組成物の有機溶媒溶液という。この有機溶媒としては、感光性樹脂組成物に含有される成分を溶解することができる有機溶媒であれば、特に限定されるものではない。上記有機溶媒としては、例えば、ジオキソラン、ジオキサン、テトラヒドロフランなどのエーテル系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒、メチルアルコール、エチルアルコール等のアルコール系溶媒等を挙げることができる。これらの有機溶媒は1種のみを用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。なお、後の工程にて、上記有機溶媒の除去を行うので、上記感光性樹脂組成物に含有される成分を溶解し、できるだけ沸点の低いものを選択することが、製造工程上、有利である。

[0406] <感光性ドライフィルムレジストの製造方法>

続いて、上記の感光性樹脂組成物の有機溶媒溶液を支持体フィルム上に均一に塗布した後、加熱及び／又は熱風吹き付けを行う。これによって、上記有機溶媒を除去し、感光性樹脂組成物がフィルム状となった感光性ドライフィルムレジストを得ることができる。このように形成された感光性ドライフィルムレジストは、感光性樹脂組成物を半硬化状態(Bステージ)で保ったものである。それゆえ、熱ラミネート処理等の熱圧着処理を行う場合には適度な流動性を持ち、プリント配線板のパターン回路の埋

め込みを好適に行うことができる。また、パターン回路を埋め込んだ後、露光処理、熱圧着処理、加熱キュアを行うことによって、完全に硬化させることができる。

[0407] 上記感光性ドライフィルムレジストの製造方法は、上記実施の形態2と同様の方法にて行うことができる。また、支持体フィルムの材料や厚み、保護フィルムの材料や積層条件等についても実施の形態2と同様であることが好ましい。

[0408] <プリント配線板の作製>

次に、上記感光性ドライフィルムレジストを用いて作製されるプリント配線板について説明する。上記感光性ドライフィルムレジストは、例えば、プリント配線板の層間絶縁層の形成に用いられる。本実施の形態に係るプリント配線板は、実施の形態2と同様にして作製することができる。すなわち、回路付きCCLを用いた場合には、熱圧着処理や露光・現像処理を施すことにより作製することができる。この場合、熱圧着条件や露光・現像条件等は実施の形態2と同様であることが好ましい。

[0409] なお、本実施の形態においても、感光性ドライフィルムレジストを、プリント配線板の絶縁保護材料または層間絶縁材料として用いる場合について説明したが、上記の用途以外に用いることも可能である。

[実施例]

以下、実施例および比較例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。当業者は、本発明の範囲を逸脱することなく、種々の変更、修正、および改変を行い得る。

[0410] なお、実施例10～26および比較例1～2にて得られた感光性樹脂組成物の各種物性は次のようにして測定・評価した。

[0411] [難燃性]

プラスチック材料の難燃性試験規格UL94に従い、以下のように難燃性試験を行った。

[0412] 感光性樹脂組成物の溶液をバーコーターで遮光しながら、25 μ m厚のポリイミドフィルム(鐘淵化学工業(株)製、25AHフィルム)に塗布し、60℃で5分、90℃で5分乾燥して、乾燥後の塗布厚みが25 μ mになるようにした。次に、400nmの光を600 mJ/cm²だけ露光してから、180℃のオーブンで2時間加熱キュアを行う。

- [0413] このように作製したサンプルを、幅1.27cm×長さ12.7cm×厚み50 μ m(ポリイミドフィルムの厚みを含む)の寸法となるようにカットしたものを20本用意する。
- [0414] 20本のうち10本は1)23℃/50%相対湿度/48時間で処理し、残りの10本は2)70℃で168時間処理後無水塩化カルシウム入りデシケーターで4時間以上冷却する。
- [0415] これらのサンプルの上部をクランプで止めて垂直に固定し、サンプル下部にバーナーの炎を10秒間近づけて着火する。10秒間経過したらバーナーの炎を遠ざけて、サンプルの炎や燃焼が何秒後に消えるか測定する。各条件(1)、2))につき、サンプルからバーナーの炎を遠ざけてから平均(10本の平均)で5秒以内、最高で10秒以内に炎や燃焼が停止し自己消火したものが合格である。1本でも10秒以内に消火しないサンプルがあったり、炎がサンプル上部のクランプのところまで上昇して燃焼したりする場合には不合格とした。

[0416] [現像性]

感光性樹脂組成物の溶液をバーコーターで、18 μ m厚の電解銅箔(三井金属製NDP-3 1/2oz)に塗布し、60℃で5分、90℃で5分乾燥して、乾燥後の塗布厚みが25 μ mになるようにした。この積層体の感光性樹脂組成物の上にマスクパターンをのせ、波長400nmの光を300mJ/cm²だけ露光する。スプレー現像機(サンハヤト(株)製エッチングマシンES-655D)を用いて、1重量%の水酸化カリウムの水溶液(液温40℃)、スプレー圧0.85MPa、現像液への滞留時間1分間の条件で現像した。用いたフォトマスクパターンは、100×100 μ m角の微細な穴を描いたものである。現像によって形成したパターンは、次いで蒸留水により洗浄して、現像液を除去し、乾燥させる。100×100 μ m角の穴が現像できていれば、合格とした。

[0417] [半田耐熱性]

まず、電解銅箔(三井金属製NDP-3 1/2oz)を10重量%硫酸水溶液で1分間ソフトエッチング(銅箔表面の防錆剤を除去する工程である)し、水洗い後、エタノール、アセトンで表面を洗ってから乾燥させる。感光性樹脂組成物の溶液をバーコーターで、上記電解銅箔に塗布し、60℃で5分、90℃で5分乾燥して、乾燥後の塗布厚みが25 μ mになるようにした。この積層体の感光性樹脂組成物を、波長400nmの光を

300mJ/cm²だけ露光する。次にサンプルを4cm角にカットし、180℃で2時間キュアして硬化させる。このサンプルを1)常態(20℃/相対湿度40%の環境で24時間)、2)吸湿(40℃/相対湿度85%の環境で48時間)調湿した後に、270℃以上の溶融半田に1分間ディップし、銅箔とカバーレイの界面に膨れが発生したり剥離したりしていないか観察する。溶融半田の温度を徐々に上げていき、10℃毎に30秒間ディップして何℃まで異常が発生しないか調べる。異常の発生しなかった最高温度を30秒ディップ可能温度とする。

[0418] [耐マイグレーション]

新日鐵化学製フレキシブル銅貼積層板(ポリイミド系の樹脂の両面に銅箔を形成している両面銅貼積層板)SC18-25-00WEの片面のみをエッチングにより銅箔を除去し、片面のフレキシブル銅貼積層板とした。この片面のフレキシブル銅貼積層板に図1に示すライン/スペース=40/40μmの櫛型パターンを形成した。この櫛型パターンの上に、保護フィルムを剥離した感光性フィルムを積層し、条件100℃、20000Pa・mでラミネートした。400nmの光を1800mJ/cm²だけ露光する。その後、180℃で2時間加熱して、カバーフィルムを積層した。

[0419] 85℃85%RHの環境試験機中で、感光性フィルムを被覆した櫛型パターンに両端子に100Vの直流電圧を印加し、抵抗値の変化やマイグレーションの有無を1000時間まで観察した。1000時間後の絶縁抵抗値と、マイグレーションの有無を実験結果として評価した。絶縁抵抗値については、1000時間後で10⁶Ωを保持できていれば合格とした。

[0420] [密着性]

JIS-D-0202に準じて測定した。

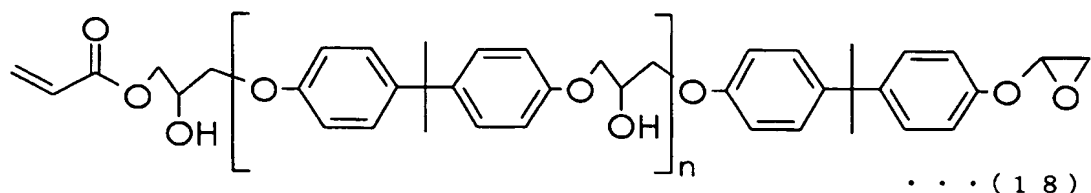
[0421] [絶縁抵抗]

JIS-C-6481に準じて測定した。

[0422] [使用原料]

使用原料は以下の市販品を使用した。メタクリル酸グリシジル(和光純薬社製)、N-K-オリゴ EA-1010(新中村化学製:構造は次に示す一般式(18))

[0423] [化34]



で表される。なお、平均分子量は448である。)、トリエチルアミン(和光純薬社製)、テトラヒドロフラン(和光純薬社製)、ヘキサン(和光純薬社製)を使用した。

[0424] また、NMR(核磁気共鳴スペクトル)は、Varian社製Geminiを使用し、25℃で測定した。

[合成例1:原料ホスファゼン化合物の合成]

還流冷却器、温度計、攪拌機、三塩化リン滴下器及び塩素ガス吹き込み管を備えた5Lのフラスコにクロルベンゼン2.5L、塩化アンモニウム182.5g(3.4モル)及び塩化亜鉛2.5gを仕込んで混合分散液を得た。該分散液を温度130℃に加熱して還流下で三塩化リン425.5gを9g/分の速度で48分間にわたって滴下すると同時に塩素ガス227gを5g/分の速度で46分間にわたって供給した。三塩化リン及び塩素ガスを供給した後、更に150分間還流(131℃)を行って反応を完結した。次いで吸引濾過して未反応の塩化アンモニウムを除去し、濾液を1.0〜3.0hPaの減圧下にて30〜50℃でクロルベンゼンを留去して反応生成物352gを得た。該反応生成物の三塩化リンを基準とした収率は98.1%であった。

[0425] 得られた反応生成物をクロルベンゼンに再溶解し、再結晶によってヘキサクロシクロトリホスファゼン及びオクタクロシクロテトラホスファゼンの混合物(226g、ヘキサクロシクロトリホスファゼン:76%、オクタクロシクロテトラホスファゼン:24%)を得た。

[0426] 再結晶で残ったクロルベンゼン溶液を濃縮し、環状および鎖状のクロロホスファゼンのホスファゼン化合物。(一般式(4)および(5)で表されるホスファゼン化合物。但しmおよびnが3〜15の混合物)125gを得た。また、先に得たヘキサクロシクロトリ

ホスファゼン及びオクタクロシクロテトラホスファゼンの混合物を、ヘキサンを用い3回再結晶することで、純度99.9%のヘキサクロシクロトリホスファゼン155gを得た。

[0427] [合成例2: (A-1)フェノキシホスファゼン化合物の合成]

還流冷却器、温度計、攪拌機、滴下ロートを備えた2Lの4ツロフラスコに純度99.9%のヘキサクロシクロトリホスファゼン58g(0.5ユニットモル、 NPCl_2 を1ユニットとする)、テトラヒドロフラン(THF)100mLを仕込んで溶液を得た。次に別に調製した4-メトキシフェノールのナトリウム塩のTHF溶液(4-メトキシフェノール149.0g(1.2モル)、ナトリウム25.3g(1.1g-atom)、THF600mL)を攪拌しながら、2時間かけて上記ヘキサクロシクロトリホスファゼンのTHF溶液に滴下した。ナトリウム塩の約1/3量を加えるまでは激しい発熱があり、冷却しながら滴下反応を行った。残り2/3量の添加時には激しい発熱反応にならないが、反応温度を30℃以下になるように適宜冷却して反応を行った。

[0428] 滴下終了後、引き続き12時間室温下での攪拌反応を行った。次に反応完結のために溶媒還流下で6時間反応を行った。反応終了後、溶媒のTHFを減圧下に留去し、次にトルエン500mLを加えて再溶解し、さらに水500mLを加えて分液ロート中に有機層の分液を行った。有機層を5重量%水酸化ナトリウム水溶液500mLで3回洗浄し、さらに、(1+9)塩酸水溶液500mLで1回、5重量%炭酸水素ナトリウム水500mLで1回、水500mLで2回洗浄した。この時の水層のpHは7〜8であった。

[0429] 有機層を分液し、無水硫酸マグネシウムで脱水処理し、トルエンを留去して黄色固体状のヘキサ(4-メトキシフェノキシ)シクロトリホスファゼン138.4g(収率95%)を得た。残存塩素量は0.02%で、融点は104℃(文献値103〜104℃)であった。

[0430] 上記の方法で得たヘキサ(4-メトキシフェノキシ)シクロトリホスファゼン130.6g(0.45ユニットモル)とピリジン塩酸塩1040g(9モル)を、2Lの4ツロフラスコに仕込み、徐々に昇温し、205〜210℃で1時間反応を行った。室温冷却後、水300mLを加えて反応生成物及び過剰のピリジン塩酸塩を溶解し、20重量%水酸化ナトリウム水溶液でpH6〜7に反応溶液を調製した。

[0431] 次に酢酸エチル500mLを用いて抽出を4回行った後に、抽出液を合わせて、飽和

硫酸ナトリウム水500mLで4回洗浄し、有機層を分液し、無水硫酸マグネシウムにより脱水処理後、減圧下にて酢酸エチルを留去した。次に濃縮物をメタノール200mLに溶解し水1.5L中に投入し、結晶を析出させる工程を3回繰り返して行い、得られた結晶を減圧乾燥し、淡黄色結晶94.8g(収率80%)を得た。

- [0432] 生成物の残存塩素量は0.01%以下であり、分析化学便覧(日本分析化学会編)、有機編、第316頁に記載されている無水酢酸及びピリジンによるアセチル化法により、水酸基(OH, %)を定量したところ、12.9%であった(理論値12.9%、組成式 $\text{N}_3\text{P}_3(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH})_6$ 、水酸基当量131.8)。また、 ^1H -および ^{31}P -NMR分析を行い、合成ができていることを確認した。

- [0433] [合成例3: (A-1)フェノキシホスファゼン化合物の合成]

合成例1で合成した環状および鎖状のクロロホスファゼン58g(0.5ユニットモル)を使用した他は合成例2と同様の方法により4-メトキシフェノキシ誘導体を得た。収量は135.7g(収率93%)で、残存塩素量は0.04%で、黄色高粘稠体であった。

- [0434] 上記により得た4-メトキシフェノキシ誘導体131.1g(0.45ユニットモル)を使用した他は合成例2と同様の方法によりメチル基の除去を行った。得られた生成物は淡茶色、高粘稠体で収量98.6g(収率75%)であった。生成物の残存塩素量は0.01%以下であり、 ^1H -及び ^{31}P -NMR分析を行い、合成ができていることを確認した。水酸基含量は12.7%(水酸基当量133.9)であった。

- [0435] [合成例4: (A-1)フェノキシホスファゼン化合物の合成]

還流冷却器、温度計、攪拌機、滴下ロートを備えた2Lの4ツロフラスコに純度99.9%のヘキサクロシクロトリホスファゼン58g(0.5ユニットモル、 NPCl_2 を1ユニットとする)、THF100mLを仕込んで溶液を得た。次に、別に調製した4-メトキシフェノールのNa塩のTHF溶液(4-メトキシフェノール68.3g(0.55モル)、ナトリウム11.1g(0.44g-atom)、THF200mL)を攪拌しながら、1時間かけて上記ヘキサクロシクロトリホスファゼンのTHF溶液に滴下した。反応は激しい発熱であるので、反応温度が30°Cを越えないように適宜冷却して反応を行った。滴下終了後、引き続き6時間60°Cで攪拌反応を行った。この反応にて得られた部分置換体の残存塩素量は15.78%であり、推定構造は、 $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_3(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_3$ であった。

[0436] 次に、別に調製したナトリウムフェノラートのTHF溶液(フェノール61.2g(0.65モル)、ナトリウム13.8g(0.6g-atom)、THF200mL)を、反応温度が30℃以下になるように冷却制御し1時間かけて滴下した。次いで室温下で5時間、還流温度で3時間反応を行い、反応を完結した。反応終了後、溶媒のTHFを減圧下に留去し、次にトルエン500mLを加えて生成物を再溶解し、さらに水300mLを加えて水洗分液した。有機層を5重量%水酸化ナトリウム水溶液による洗浄及び2重量%水酸化ナトリウム水溶液による洗浄を各々1回行った後に、(1+9)塩酸水溶液で1回洗浄、5重量%炭酸水素ナトリウム水で1回洗浄し、さらに水で2回洗浄し、水層を中性とした。次に有機層を分液し、無水硫酸マグネシウムで脱水し、トルエンを留去して淡黄色油状の生成物122.6g(収率95%)を得た。残存塩素量は0.01%以下であった。

[0437] 上記の方法で得た4-メトキシフェノキシ基とフェノキシ基が混合置換したシクロトリホスファゼン116.2g(0.45ユニットモル)とピリジン塩酸塩583.6g(5.05モル)を、2Lの4ツロフラスコに仕込み、徐々に昇温し、205-210℃で1時間反応を行った。その後の操作は合成例2と同様に行い、黄色固体90.5g(収率81.8%)を得た。残存塩素量は0.01%以下であり、水酸基含有量は6.1%であった(理論値6.1%、組成式 $\text{N}_3\text{P}_3(\text{OPh})_{3.36}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH})_{2.63}$ 、水酸基当量279)。

[0438] [合成例5: (A-1)フェノキシホスファゼン化合物の合成]

還流冷却器、温度計、攪拌機、滴下ロートを備えた2Lの4ツロフラスコに純度99.9%のヘキサクロシクロトリホスファゼン58g(0.5ユニットモル、 NPCl_2 を1ユニットとする)、THF100mLを仕込んで溶液を得た。次に別に調製した4-メトキシフェノールのNa塩のTHF溶液(4-メトキシフェノール37.2g(0.3モル)、ナトリウム6.0g(0.26g-atom)、THF200mL)を攪拌しながら、1時間かけて上記ヘキサクロシクロトリホスファゼンのTHF溶液に滴下した。反応は激しい発熱であるので、反応温度が30℃を越えないように適宜冷却して反応を行った。滴下終了後、引き続き6時間60℃で攪拌反応を行った。該反応にて得られた部分置換体の残存塩素量は35.58%であり、推定構造は、 $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_{4.45}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_{3.155}$ であった。

[0439] 次に、別に調製したナトリウムフェノラートのTHF溶液(フェノール79.1g(0.85モル)、ナトリウム18.4g(0.8g-atom)、THF200mL)を、反応温度が30℃以下に

なるように冷却制御し1時間かけて滴下した。次いで室温下で5時間、還流温度で3時間反応を行い、反応を完結した。反応終了後、溶媒のTHFを減圧下に留去し、次にトルエン500mLを加えて生成物を再溶解し、更に水300mLを加えて水洗分液した。有機層を5重量%水酸化ナトリウム水溶液による洗浄及び2重量%水酸化ナトリウム水溶液による洗浄を各々1回行った後に、(1+9)塩酸水溶液で1回洗浄、5重量%炭酸水素ナトリウム水で1回洗浄し、さらに水で2回洗浄し、水層を中性とした。次に有機層を分液し、無水硫酸マグネシウムで脱水し、トルエンを留去して淡黄色油状の生成物110.0g(収率90%)を得た。残存塩素量は0.01%以下であった。

[0440] 上記の方法で得た4-メトキシフェノキシ基とフェノキシ基が混合置換したシクロトリホスファゼン98.7g(0.40ユニットモル)とピリジン塩酸塩583.6g(5.05モル)を、2Lの4ツロフラスコに仕込み、徐々に昇温し、205〜210℃で1時間反応を行った。その後の操作は合成例2と同様に行い、黄色固体75.0g(収率78.3%)を得た。残存塩素量は0.01%以下であり、水酸基含有量は4.0%であった(理論値4.0%、組成式 $\text{N}_3\text{P}_3(\text{OPh})_{4.45}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH})_{1.55}$ 、水酸基当量430)。

[0441] [合成例6: (A-2)架橋フェノキシホスファゼン化合物の合成]

還流冷却器、温度計、攪拌機、滴下ロートを備えた2Lの4ツロフラスコに純度99.9%のヘキサクロシクロトリホスファゼン58g(0.5ユニットモル、 NPCl_2 を1ユニットとする)、THF100mLを仕込んで溶液を得た。次に別に調製したフェノール類のNa塩のTHF溶液(4-メトキシフェノール37.2g(0.3モル)、レゾルシノール11.0g(0.10モル)、ナトリウム12.6g(0.55g-atom)、THF400mL)を攪拌しながら、1時間かけて上記ヘキサクロシクロトリホスファゼンのTHF溶液に滴下した。反応は発熱であるので、反応温度が30℃を越えないように適宜冷却して反応を行った。滴下終了後、引き続き6時間60℃で攪拌反応を行った。該反応にて得られた部分置換体の残存塩素量は21.17%であり、推定構造は、 $(\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_{3.15}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_{3.178}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{O})_{0.50}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH})_{0.07})$ である。

[0442] 次に、別に調製したナトリウムフェノラートのTHF溶液(フェノール79.1g(0.85モル)、ナトリウム18.4g(0.8モル)、THF200mL)を、反応温度が30℃以下になるように冷却制御し1時間かけて滴下した。次いで室温下で5時間、還流温度で3時間

反応を行い、反応を完結した。反応終了後、溶媒のTHFを減圧下に留去し、次にトルエン500mLを加えて生成物を再溶解し、更に水300mLを加えて水洗分液した。有機層を5重量%水酸化ナトリウム水溶液による洗浄及び2重量%水酸化ナトリウム水溶液による洗浄を各々1回行った後に、(1+9)塩酸水溶液で1回洗浄、5重量%炭酸水素ナトリウム水で1回洗浄し、さらに水で2回洗浄し、水層を中性とした。次に有機層を分液し、無水硫酸マグネシウムで脱水した。

- [0443] 上記の方法で得た4-メトキシフェノキシ基とフェノキシ基が混合置換したシクロトリホスファゼンとピリジン塩酸塩583.6g(5.05モル)を、2Lの4ツロフラスコに仕込み、徐々に昇温し、205〜210℃で1時間反応を行った。その後の操作は合成例2と同様に行い、黄色固体104.9g(収率92%)を得た。残存塩素量は0.01%以下であり、水酸基含有量は4.6%であった(理論値4.5%、組成 $(\text{N}_3\text{P}_3(\text{OC}_6\text{H}_5)_{3.15}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH})_{1.85}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{O})_{0.50})$ 、水酸基当量370、なお、上記組成におけるフェニル基およびヒドロキシフェニル基の含有割合は、架橋前のフェノキシホスファゼン化合物の構造を、例えば $\{(\text{OC}_6\text{H}_5)_{4.15} + (\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH})_{1.85}\}$ とした場合には、 $\{[(\text{OC}_6\text{H}_5)_{3.15} + (\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH})_{1.85}] \times 100\} / \{(\text{OC}_6\text{H}_5)_{4.15} + (\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH})_{1.85}\} = (5 \times 100) / 6 = 83.3\%$ となる)。

- [0444] この架橋フェノキシホスファゼン化合物について、TG/DTA分析(熱重量分析)により分析したところ、分解開始温度は、322℃、5%重量減少温度は332℃であった。

- [0445] [実施例1:二重結合ホスファゼン化合物の合成例]

還流管を取り付けた三ツロフラスコに合成例4で合成した水酸基当量279の水酸基を有するフェノキシホスファゼン化合物23.4g(水酸基を84.0mmol含む)、テトラヒドロフラン40.0gを入れ、完全に溶解させた。さらにメタクリル酸グリシジル13.1g(92.4mmol)、トリエチルアミン0.4g(4.2mmol)を窒素雰囲気下で攪拌を続けながら添加し、70℃に加熱して攪拌を8時間行った。反応溶液を濃縮後、ヘキサンに投入し、デカンテーションして生成物を分離した(この操作により、未反応のメタクリル酸グリシジルは除去された)。一晩、真空乾燥して、不飽和二重結合(メタクリロイル基)を有するホスファゼン化合物27.9g(淡茶色高粘稠体)を得た。

- [0446] 生成物の¹H-NMRスペクトルを測定した結果、メタクリロイル基由来のアルケンの2

つのシグナル(5.7と6.0ppm)とホスファゼン化合物由来の芳香族のシグナル(6.6-7.2ppm)の積分値の比較から、反応率(フェノキシホスファゼン化合物の水酸基へのメタクリロイル基の導入)は約50%であることが確認された。

[0447] [実施例2:二重結合ホスファゼン化合物の合成例]

還流管を取り付けた三つ口フラスコに合成例4で合成した水酸基当量279の水酸基を有するフェノキシホスファゼン化合物23.4g(水酸基を84.0mmol含む)、テトラヒドロフラン40.0gを入れ、完全に溶解させた。さらにメタクリル酸グリシジル35.8g(252.0mmol)、トリエチルアミン0.4g(4.2mmol)を窒素雰囲気下で攪拌を続けながら添加し、70℃に加熱して攪拌を8時間行った。反応溶液を濃縮後、ヘキサンに投入し、デカンテーションして生成物を分離した。一晚、真空乾燥して、不飽和二重結合(メタクリロイル基)を有するホスファゼン化合物33.9g(淡茶色高粘稠体)を得た。

[0448] 実施例1と同様に反応率を測定した結果、反応率は約100%であることが確認された。

[0449] [実施例3:二重結合ホスファゼン化合物の合成例]

還流管を取り付けた三つ口フラスコに合成例5で合成した水酸基当量430の水酸基を有するフェノキシホスファゼン化合物36.12g(水酸基を84.0mmol含む)、テトラヒドロフラン75.0gを入れ、完全に溶解させた。さらにメタクリル酸グリシジル35.8g(252.0mmol)、トリエチルアミン0.4g(4.2mmol)を窒素雰囲気下で攪拌を続けながら添加し、70℃に加熱して攪拌を8時間行った。反応溶液を濃縮後、ヘキサンに投入し、デカンテーションして生成物を分離した。一晚、真空乾燥して、不飽和二重結合(メタクリロイル基)を有するホスファゼン化合物44.1g(淡茶色高粘稠体)を得た。

[0450] 実施例1と同様に反応率を測定した結果、反応率は約80%であることが確認された。

[0451] [実施例4:二重結合ホスファゼン化合物の合成例]

還流管を取り付けた三つ口フラスコに合成例4で合成した水酸基当量279の水酸基を有するフェノキシホスファゼン化合物23.4g(水酸基を84.0mmol含む)、テトラヒドロフラン40.0gを入れ、完全に溶解させた。さらにEA-1010 18.8g(42.0mmo

1)、トリエチルアミン0.4g(4.2mmol)を窒素雰囲気下で撹拌を続けながら添加し、70°Cに加熱して撹拌を8時間行った。反応溶液を濃縮後、ヘキサンに投入し、デカンテーションして生成物を分離した。一晚、真空乾燥して、不飽和二重結合(アクリロイル基)を有するホスファゼン化合物40.1g(淡茶色高粘稠体)を得た。

[0452] 生成物の¹H-NMRスペクトルを測定した結果、アクリロイル基由来のシグナル(6.0, 6.3, 6.6ppm)とホスファゼン化合物のフェノキシ由来のシグナル(7.3ppm)の積分値の比較から、反応率(フェノキシホスファゼン化合物の水酸基へのアクリロイル基の導入)は約50%であることが確認された。

[0453] [実施例5:二重結合ホスファゼン化合物の合成例]

還流管を取り付けた三つ口フラスコに合成例4で合成した水酸基当量279の水酸基を有するフェノキシホスファゼン化合物23.4g(水酸基を84.0mmol含む)、テトラヒドロフラン40.0gを入れ、完全に溶解させた。さらにEA-1010 37.6g(84.0mmol)、トリエチルアミン0.4g(4.2mmol)を窒素雰囲気下で撹拌を続けながら添加し、70°Cに加熱して撹拌を8時間行った。反応溶液を濃縮後、ヘキサンに投入し、デカンテーションして生成物を分離した。一晚、真空乾燥して、不飽和二重結合(アクリロイル基)を有するホスファゼン化合物58.2g(淡茶色高粘稠体)を得た。

[0454] 実施例4と同様に反応率を測定した結果、反応率は約100%であることが確認された。

[0455] [実施例6:二重結合ホスファゼン化合物の合成例]

還流管を取り付けた三つ口フラスコに合成例5で合成した水酸基当量430の水酸基を有するフェノキシホスファゼン化合物36.12g(水酸基を84.0mmol含む)、テトラヒドロフラン75.0gを入れ、完全に溶解させた。さらにEA-1010 37.6g(84.0mmol)、トリエチルアミン0.4g(4.2mmol)を窒素雰囲気下で撹拌を続けながら添加し、70°Cに加熱して撹拌を8時間行った。反応溶液を濃縮後、ヘキサンに投入し、デカンテーションして生成物を分離した。一晚、真空乾燥して、不飽和二重結合(アクリロイル基)を有するホスファゼン化合物67.7g(淡茶色高粘稠体)を得た。

[0456] 実施例4と同様に反応率を測定した結果、反応率は約100%であることが確認された。

[0457] [実施例7:二重結合ホスファゼン化合物の合成例]

還流管を取り付けた三つ口フラスコに合成例2で合成した水酸基当量131.8の水酸基を有するフェノキシホスファゼン化合物19.77g(水酸基を150mmol含む)、メタクリル酸グリシジル 14.2g(100mmol)、トリエチルアミン0.4g(4.2mmol)を窒素雰囲気下で撹拌を続けながら添加し、70℃に加熱して撹拌を8時間行った。反応溶液を、ヘキサンに投入し、デカンテーションして生成物を分離した。一晚、真空乾燥して、不飽和二重結合(メタクリロイル基)を有するホスファゼン化合物27.0g(淡茶色高粘稠体)を得た。

[0458] 実施例1と同様に反応率を測定した結果、反応率は約60%であることが確認された。

[0459] [実施例8:二重結合ホスファゼン化合物の合成例]

還流管を取り付けた三つ口フラスコに合成例3で合成した水酸基当量133.9の水酸基を有するフェノキシホスファゼン化合物20.1g(水酸基を150mmol含む)、メタクリル酸グリシジル14.2g(100ml)、トリエチルアミン0.4g(4.2mmol)を窒素雰囲気下で撹拌を続けながら添加し、70℃に加熱して撹拌を8時間行った。反応溶液をヘキサンに投入し、デカンテーションして生成物を分離した。一晚、真空乾燥して、不飽和二重結合(メタクリロイル基)を有するホスファゼン化合物27g(淡茶色高粘稠体)を得た。

[0460] 実施例1と同様に反応率を測定した結果、反応率は約55%であることが確認された。

[0461] [実施例9:二重結合ホスファゼン化合物の合成例]

還流管を取り付けた三つ口フラスコに合成例6で合成した水酸基当量370の水酸基を有する架橋フェノキシホスファゼン化合物37g(水酸基を100mmol含む)、メタクリル酸グリシジル9.94g(70mmol)、トリエチルアミン0.4g(4.2mmol)を窒素雰囲気下で撹拌を続けながら添加し、70℃に加熱して撹拌を8時間行った。反応溶液を濃縮後、ヘキサンに投入し、デカンテーションして生成物を分離した。一晚、真空乾燥して、不飽和二重結合(メタクリロイル基)を有するホスファゼン化合物41.0g(淡茶色高粘稠体)を得た。

[0462] 実施例1と同様に反応率を測定した結果、反応率は約60%であることが確認された。

[0463] [実施例10]

以下に示す(a)～(d)成分を混合し、さらに三本ロールミルで均一に混合して感光性樹脂組成物を調製した。

(a) 実施例1で合成した二重結合ホスファゼン化合物……100重量部

(b) 光反応開始剤

ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)フェニルホスフィンオキサイド(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製;商品名イルガキュア819)……2重量部

(c) その他

エポキシアクリレート樹脂(ノボラック系;商品名K-48C、酸価63、固形分60重量%)……10重量部

ビスフェノールA EO変性(エチレンオキサイド変性部位の繰り返し単位; $m+n=4$)ジアクリレート(東亜合成(株)製;商品名アロニックスM-211B)……10重量部

ビスフェノールAジグリシジルエーテルアクリル酸付加物(共栄社化学(株)製;商品名エポキシエステル3000A)……10重量部

4, 4' ジアミノジフェニルメタン……1重量部

硫酸バリウム……10重量部

水酸化アルミニウム……10重量部

得られた感光性樹脂組成物の各物性を評価した。その結果、難燃性試験は、合格であり、半田耐熱性試験を行ったところ、常態条件では300℃、吸湿条件では290℃まで合格であった。さらに、現像性試験では100 μm \times 100 μm 角の穴が現像できしており、合格であった。耐マイグレーション性は、1000時間経過後も $5 \times 10^8 \Omega$ を示し、銅箔に変色等の異常は観察されず、合格であった。また、密着性は合格であった。絶縁抵抗は、 $2 \times 10^{13} \Omega$ を示した。

[0464] [実施例11]

実施例10の二重結合ホスファゼン化合物を、実施例2で合成した二重結合ホスファゼン化合物に代えた他は実施例10と同様にして感光性樹脂組成物を調製した。

[0465] 得られた感光性樹脂組成物の各物性を評価した。その結果、難燃性試験は、合格であり、半田耐熱性試験を行ったところ、常態条件では305℃、吸湿条件では295℃まで合格であった。さらに、現像性試験では100 μm \times 100 μm 角の穴が現像できしており、合格であった。耐マイグレーション性は、1000時間経過後も $7 \times 10^8 \Omega$ を示し、銅箔に変色等の異常は観察されず、合格であった。また、密着性は合格であった。絶縁抵抗は、 $3 \times 10^{13} \Omega$ を示した。

[0466] 〔実施例12〕

実施例10の二重結合ホスファゼン化合物を、実施例3で合成した二重結合ホスファゼン化合物に代えた他は実施例10と同様にして感光性樹脂組成物を調製した。

[0467] 得られた感光性樹脂組成物の各物性を評価した。その結果、難燃性試験は、合格であり、半田耐熱性試験を行ったところ、常態条件では290℃、吸湿条件では285℃まで合格であった。さらに、現像性試験では100 μm \times 100 μm 角の穴が現像できしており、合格であった。耐マイグレーション性は、1000時間経過後も $4 \times 10^8 \Omega$ を示し、銅箔に変色等の異常は観察されず、合格であった。また、密着性は合格であった。絶縁抵抗は、 $5 \times 10^{13} \Omega$ を示した。

[0468] 〔実施例13〕

実施例10の二重結合ホスファゼン化合物を、実施例4で合成した二重結合ホスファゼン化合物に代えた他は実施例10と同様にして感光性樹脂組成物を調製した。

[0469] 得られた感光性樹脂組成物の各物性を評価した。その結果、難燃性試験は、合格であり、半田耐熱性試験を行ったところ、常態条件では305℃、吸湿条件では300℃まで合格であった。さらに、現像性試験では100 μm \times 100 μm 角の穴が現像できしており、合格であった。耐マイグレーション性は、1000時間経過後も $8 \times 10^8 \Omega$ を示し、銅箔に変色等の異常は観察されず、合格であった。また、密着性は合格であった。絶縁抵抗は、 $2 \times 10^{13} \Omega$ を示した。

[0470] 〔実施例14〕

実施例10の二重結合ホスファゼン化合物を、実施例5で合成した二重結合ホスファゼン化合物に代えた他は実施例10と同様にして感光性樹脂組成物を調製した。

[0471] 得られた感光性樹脂組成物の各物性を評価した。その結果、難燃性試験は、合格

であり、半田耐熱性試験を行ったところ、常態条件では310℃、吸湿条件では300℃まで合格であった。さらに、現像性試験では100 μ m×100 μ m角の穴が現像できしており、合格であった。耐マイグレーション性は、1000時間経過後も $7 \times 10^8 \Omega$ を示し、銅箔に変色等の異常は観察されず、合格であった。また、密着性は合格であった。絶縁抵抗は、 $4 \times 10^{13} \Omega$ を示した。

[0472] 〔実施例15〕

実施例10の二重結合ホスファゼン化合物を、実施例6で合成した二重結合ホスファゼン化合物に代えた他は実施例10と同様にして感光性樹脂組成物を調製した。

[0473] 得られた感光性樹脂組成物の各物性を評価した。その結果、難燃性試験は、合格であり、半田耐熱性試験を行ったところ、常態条件では315℃、吸湿条件では300℃まで合格であった。さらに、現像性試験では100 μ m×100 μ m角の穴が現像できしており、合格であった。耐マイグレーション性は、1000時間経過後も $7 \times 10^8 \Omega$ を示し、銅箔に変色等の異常は観察されず、合格であった。また、密着性は合格であった。絶縁抵抗は、 $6 \times 10^{13} \Omega$ を示した。

[0474] 〔実施例16〕

実施例10の二重結合ホスファゼン化合物を、実施例7で合成した二重結合ホスファゼン化合物に代えた他は実施例10と同様にして感光性樹脂組成物を調製した。

[0475] 得られた感光性樹脂組成物の各物性を評価した。その結果、難燃性試験は、合格であり、半田耐熱性試験を行ったところ、常態条件では305℃、吸湿条件では295℃まで合格であった。さらに、現像性試験では100 μ m×100 μ m角の穴が現像できしており、合格であった。耐マイグレーション性は、1000時間経過後も $4 \times 10^8 \Omega$ を示し、銅箔に変色等の異常は観察されず、合格であった。また、密着性は合格であった。絶縁抵抗は、 $5 \times 10^{13} \Omega$ を示した。

[0476] 〔実施例17〕

実施例10の二重結合ホスファゼン化合物を、実施例8で合成した二重結合ホスファゼン化合物に代えた他は実施例10と同様にして感光性樹脂組成物を調製した。

[0477] 得られた感光性樹脂組成物の各物性を評価した。その結果、難燃性試験は、合格であり、半田耐熱性試験を行ったところ、常態条件では325℃、吸湿条件では310℃

まで合格であった。さらに、現像性試験では $100\mu\text{m}\times 100\mu\text{m}$ 角の穴が現像でき
ており、合格であった。耐マイグレーション性は、1000時間経過後も $1\times 10^9\Omega$ を示し
、銅箔に変色等の異常は観察されず、合格であった。また、密着性は合格であった。
絶縁抵抗は、 $6\times 10^{13}\Omega$ を示した。

[0478] 〔実施例18〕

実施例10の二重結合ホスファゼン化合物を、実施例9で合成した二重結合ホス
ファゼン化合物に代えた他は実施例10と同様にして感光性樹脂組成物を調製した。

[0479] 得られた感光性樹脂組成物の各物性を評価した。その結果、難燃性試験は、合格
であり、半田耐熱性試験を行ったところ、常態条件では 305°C 、吸湿条件では 290°C
まで合格であった。さらに、現像性試験では $100\mu\text{m}\times 100\mu\text{m}$ 角の穴が現像でき
ており、合格であった。耐マイグレーション性は、1000時間経過後も $6\times 10^8\Omega$ を示し
、銅箔に変色等の異常は観察されず、合格であった。また、密着性は合格であった。
絶縁抵抗は、 $5\times 10^{13}\Omega$ を示した。

[0480] 〔比較例1〕

実施例10の二重結合ホスファゼン化合物を用いなかった他は、実施例10と同様に
して感光性樹脂組成物を調製した。得られた感光性樹脂組成物の各物性の評価結
果は、難燃性試験は、燃焼し不合格であった。半田耐熱性試験を行ったところ、常態
条件および吸湿条件共に 270°C で不合格であった。さらに、現像性試験では $100\mu\text{m}\times 100\mu\text{m}$ 角の穴が現像できており、合格であった。耐マイグレーション性は、10
0時間経過時にショートした。また、密着性は合格であった。絶縁抵抗は、 $2\times 10^{11}\Omega$
を示した。

[0481] 〔合成例7: (E) 可溶性ポリイミド樹脂の合成例〕

攪拌機を設置した500mlのセパラブルフラスコに2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)
プロパンジベンゾエート-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸二無水物(ESDA) 17. 3g(
0. 030mol)、DMF 30gを入れて、攪拌機で攪拌して溶解させる。次に、和歌山精
化製の[ビス(4-アミノ-3-カルボキシ)フェニル]メタン(MBAA) 5. 15g(0. 018m
ol)をジメチルホルムアミド(DMF) 9gに溶解して加え、1時間激しく攪拌する。さらに
、シリコンジアミンKF-8010(商品名、信越シリコーン製) 7. 47g(0. 009mol)を加

え、1時間程度攪拌する。最後に、和歌山精化製のジアミン(商品名BAPS-M、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン) 1.29g(0.003mol)を加えて、1時間激しく攪拌する。このようにして得たポリアミド溶液をテフロン(登録商標)コートしたバットにとり、真空オーブンで、200℃、5000Paの圧力で2時間減圧乾燥し、26.40gの可溶性ポリイミド樹脂を得た。

[0482] こうして合成した可溶性ポリイミド樹脂15gをジオキソラン50gに溶解させ、Sc(固形分濃度)=30%のワニスを作製した。

[0483] [合成例8: (E) 可溶性ポリイミド樹脂の合成例]

合成例7で合成した可溶性ポリイミド樹脂20.8g(0.020mol)をジオキソラン55gに溶解し、和光純薬製Q1301を0.030g添加し、60℃のオイルバスであたためながら溶解させた。この溶液にメタクリル酸グリシジル3.75g(0.0264mol)をジオキソラン5gに溶解して加え、さらに触媒としてトリエチルアミン0.01gを添加し60℃で6時間加熱攪拌を行った。次いで、新中村化学製;商品名NK-オリゴ EA-1010 22.4g(0.05mol)を添加し、60℃で6時間加熱攪拌を行った。メタノール1リットルを入れたビーチブレンダーを11700rpmで回転させ、その中へ本溶液を投入粉碎した。析出した樹脂分を濾別し、メタノールを溶媒とした、ソックスレー抽出器で抽出後、乾燥して可溶性ポリイミド樹脂21gを得た。これをジオキソランに溶解し、Sc(固形分濃度)=30%に調整された可溶性ポリイミド樹脂を合成した。

[0484] [合成例9: (E) 可溶性ポリイミド樹脂の合成例]

攪拌機を設置した500mlのセパラブルフラスコに4,4'-(4,4'-イソプロピリデンジフェノキシ)ビスフタル酸無水物15.6g(0.030mol)、DMF30gを入れて、攪拌機で攪拌して溶解させる。次に、和歌山精化製のジアミンMBAA6.58g(0.023mol)をDMF9gに溶解して加え、1時間激しく攪拌する。さらに、シリコンジアミンKF-8010(商品名、信越シリコーン製)5.81g(0.007mol)を加え、1時間程度攪拌する。このようにして得たポリアミド溶液をテフロン(登録商標)コートしたバットにとり、真空オーブンで、200℃、5000Paの圧力で2時間減圧乾燥し、26.0g可溶性ポリイミド樹脂を得た。

[0485] このようにして合成した可溶性ポリイミド樹脂17.94g(0.020mol)をジオキソラン6

8. 5gに溶解し、和光純薬製Q1301を0.030g添加し、60℃のオイルバスであたためながら溶解させた。この溶液に前述の化合物(化24)11.4g(0.030mol)をジオキソラン5gに溶解して加え、さらに触媒としてトリエチルアミン0.01gを添加し60℃で6時間加熱撹拌を行った。このようにしてSc(固形分濃度)=30%に調整された可溶性ポリイミド樹脂を合成した。

[0486] [合成例10: (E) 可溶性ポリイミド樹脂の合成例]

撹拌機を設置した500mlのセパラブルフラスコに2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物17.64g(0.060mol)、DMF50gを入れて、撹拌機で撹拌して溶解させる。次に、和歌山精化製のジアミンMBAA12.87g(0.045mol)を加え、1時間激しく撹拌する。さらに、シリコンジアミンKF-8010(商品名、信越シリコーン製)12.45g(0.015mol)を加え、1時間程度撹拌する。このようにして得たポリアミド溶液をテフロン(登録商標)コートしたバットにとり、真空オーブンで、200℃、5000 Paの圧力で2時間減圧乾燥し、39.0gの可溶性ポリイミド樹脂を得た。

[0487] このようにして合成した可溶性ポリイミド樹脂27.2g(0.040mol)をジオキソラン83.3gに溶解し、和光純薬製Q1301を0.030g添加し、60℃のオイルバスであたためながら溶解させた。この溶液にメタクリル酸グリシジル8.95g(0.063mol)をジオキソラン5gに溶解して加え、さらに触媒としてトリエチルアミン0.01gを添加し60℃で6時間加熱撹拌を行った。このようにしてSc(固形分濃度)=30%に変性された可溶性ポリイミド樹脂を合成した。

[0488] [実施例19]

以下に示す(a)～(d)成分を混合して感光性樹脂組成物を製造し、この感光性樹脂組成物をPETフィルムに塗布乾燥することにより、PETフィルム上に厚さが約25 μ mの半硬化状態(Bステージ状態)の感光性ドライフィルムレジストを作製した。このPETフィルム付き感光性ドライフィルムレジストの上に保護フィルムをラミネートして三層構造シートを作成した。

(a) 実施例1で合成した二重結合ホスファゼン化合物……………
35重量部(固形分重量換算)

(b) 合成例7で合成した可溶性ポリイミド樹脂………50重量部

(c) 炭素間二重結合を有する化合物(共重合モノマー)

ビスフェノールAジグリシジルエーテルアクリル酸付加物(共栄社化学(株)製;
商品名エポキシエステル3000A)・・・5重量部

ビスフェノールA EO変性($m+n \approx 2$)ジアクリレート(東亜合成(株)製;商品名
アロニックスM-211B)・・・10重量部

(d) 光反応開始剤

3,3',4,4'-テトラ(t-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン・・・1重量部

4,4'-ジエチルアミノベンゾフェノン・・・・・・1重量部

現像性試験を行ったところ、 $100\mu\text{m}\phi$ の微細な穴および $100\mu\text{m}/100\mu\text{m}$ のラインが現像でき、合格であった。密着性はまったく剥離せず合格であった。また、難燃性試験は合格であった。

[0489] 半田耐熱性: 常態・吸湿とも 270°C で1分ディップした後に、膨れ・剥離等の異常はなかった。また、常態・吸湿とも 340°C で30秒ディップしても異常はなかった。

[0490] 耐マイグレーション試験: 1000時間経過後も $10^8\Omega$ 以上の抵抗値を示し、デンドライト等の異常は観察されなかった。

[0491] 絶縁抵抗は、常態 $2 \times 10^{14}\Omega$ 、吸湿 $7 \times 10^{13}\Omega$ であった。

[0492] [実施例20]

以下に示す(a)～(d)成分を混合して感光性樹脂組成物を製造し、この感光性樹脂組成物をPETフィルムに塗布乾燥することにより、PETフィルム上に厚さが約 $25\mu\text{m}$ のBステージ状態の感光性ドライフィルムレジストを作製した。このPETフィルム付き感光性ドライフィルムレジストの上に保護フィルムをラミネートして三層構造シートを作成した。

(a) 実施例2で合成した二重結合ホスファゼン化合物・・・・・・・・・・・・
35重量部(固形分重量換算)

(b) 合成例8で合成した可溶性ポリイミド樹脂・・・・・・50重量部

(c) 炭素間二重結合を有する化合物(共重合モノマー)

ビスフェノールAジグリシジルエーテルアクリル酸付加物(共栄社化学(株)製;
商品名エポキシエステル3000A)・・・5重量部

ビスフェノールA EO変性($m+n=2$)ジアクリレート(東亜合成(株)製;商品名アロニックスM-211B)・・・10重量部

(d) 光反応開始剤

3,3',4,4'-テトラ(*t*-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン・・・1重量部

4,4'-ジエチルアミノベンゾフェノン・・・・・・1重量部

現像性試験を行ったところ、 $100\mu\text{m}\phi$ の微細な穴および $100\mu\text{m}/100\mu\text{m}$ のラインが現像でき、合格であった。密着性はまったく剥離せず合格であった。また、難燃性試験は合格であった。

[0493] 半田耐熱性: 常態・吸湿とも 270°C で1分ディップした後に、膨れ・剥離等の異常はなかった。また、常態・吸湿とも 350°C で30秒ディップしても異常はなかった。

[0494] 耐マイグレーション試験: 1000時間経過後も $10^8\Omega$ 以上の抵抗値を示し、デンドライト等の異常は観察されなかった。

[0495] 絶縁抵抗は、常態 $5\times 10^{14}\Omega$ 、吸湿 $8\times 10^{13}\Omega$ であった。

[0496] [実施例21]

以下に示す(a)～(d)成分を混合して感光性樹脂組成物を製造し、この感光性樹脂組成物をPETフィルムに塗布乾燥することにより、PETフィルム上に厚さが約 $25\mu\text{m}$ のBステージ状態の感光性ドライフィルムレジストを作製した。このPETフィルム付き感光性ドライフィルムレジストの上に保護フィルムをラミネートして三層構造シートを作成した。

(a) 実施例3で合成した二重結合ホスファゼン化合物・・・・・・
35重量部(固形分重量換算)

(b) 合成例9で合成した可溶性ポリイミド樹脂・・・・50重量部

(c) 炭素間二重結合を有する化合物(共重合モノマー)

ビスフェノールA EO変性($m+n=30$)ジアクリレート(新中村化学工業(株)製;商品名NKエステルA-BPE-30)・・・・・・5重量部

ビスフェノールA EO変性($m+n=2$)ジアクリレート(東亜合成(株)製;商品名アロニックスM-211B)・・・10重量部

(d) 光反応開始剤

ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)-フェニルフォスフィンオキシド・・1重量部
現像性試験を行ったところ、 $100\mu\text{m}\phi$ の微細な穴および $100\mu\text{m}/100\mu\text{m}$ のラインが現像でき、合格であった。密着性はまったく剥離せず合格であった。また、難燃性試験は合格であった。

[0497] 半田耐熱性: 常態・吸湿とも 270°C で1分ディップした後に、膨れ・剥離等の異常はなかった。また、常態・吸湿とも 360°C で30秒ディップしても異常はなかった。

[0498] 耐マイグレーション試験: 1000時間経過後も $10^8\Omega$ 以上の抵抗値を示し、デンドライト等の異常は観察されなかった。

[0499] 絶縁抵抗は、常態 $3\times 10^{14}\Omega$ 、吸湿 $6\times 10^{13}\Omega$ であった。

[0500] [実施例22～25]

実施例21の(a)実施例3の二重結合ホスファゼン化合物を実施例4～7の二重結合ホスファゼン化合物に代えたものをそれぞれ実施例22～25とした。それ以外の条件は実施例21と同様にした。

[0501] 実施例22～25の全てで、現像性試験を行ったところ、 $100\mu\text{m}\phi$ の微細な穴および $100\mu\text{m}/100\mu\text{m}$ のラインが現像でき、合格であった。また、密着性はまったく剥離せず合格であり、難燃性試験は合格であった。

[0502] 半田耐熱性: 実施例22～25の全てで、常態・吸湿とも 270°C で1分ディップした後に、膨れ・剥離等の異常はなかった。また、実施例22～25の全てで常態・吸湿とも 340°C で30秒ディップしても異常はなかった。

[0503] 耐マイグレーション試験: 実施例22～25の全てで1000時間経過後も $10^8\Omega$ 以上の抵抗値を示し、デンドライト等の異常は観察されなかった。

[0504] 絶縁抵抗は、実施例22が常態 $1\times 10^{14}\Omega$ 、吸湿 $5\times 10^{13}\Omega$ 、実施例23が常態 $2\times 10^{14}\Omega$ 、吸湿 $6\times 10^{13}\Omega$ 、実施例24が常態 $4\times 10^{14}\Omega$ 、吸湿 $8\times 10^{13}\Omega$ 、実施例25が常態 $3\times 10^{14}\Omega$ 、吸湿 $4\times 10^{13}\Omega$ であった。

[0505] [実施例26]

以下に示す(a)～(d)成分を混合して感光性樹脂組成物を製造し、この感光性樹脂組成物をPETフィルムに塗布乾燥することにより、PETフィルム上に厚さが約 $25\mu\text{m}$ のBステージ状態の感光性ドライフィルムレジストを作製した。このPETフィルム付

き感光性ドライフィルムレジストの上に保護フィルムをラミネートして三層構造シートを作成した。

(a) 実施例8で合成した二重結合ホスファゼン化合物……………
20重量部(固形分重量換算)

実施例9で合成した二重結合ホスファゼン化合物…15重量部

(b) 合成例10で合成した可溶性ポリイミド樹脂……50重量部

(c) 炭素間二重結合を有する化合物(共重合モノマー)

ビスフェノールAジグリシジルエーテルアクリル酸付加物(共栄社化学(株)製;
商品名エポキシエステル3000A)…15重量部

(d) 光反応開始剤

ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)-フェニルフォスフィンオキシド…1重量部

現像性試験を行ったところ、 $100\mu\text{m}\phi$ の微細な穴および $100\mu\text{m}/100\mu\text{m}$ のラインが現像でき、合格であった。密着性はまったく剥離せず合格であった。また、難燃性試験は合格であった。

[0506] 半田耐熱性: 常態・吸湿とも 270°C で1分ディップした後に、膨れ・剥離等の異常はなかった。また、常態・吸湿とも 360°C で30秒ディップしても異常はなかった。

[0507] 耐マイグレーション試験: 1000時間経過後も $10^8\Omega$ 以上の抵抗値を示し、デンドライト等の異常は観察されなかった。

[0508] 絶縁抵抗は、常態 $5\times 10^{14}\Omega$ 、吸湿 $7\times 10^{13}\Omega$ であった。

[0509] [比較例2]

以下に示す(a)～(d)成分を混合して感光性樹脂組成物を製造し、この感光性樹脂組成物をPETフィルムに塗布乾燥することにより、PETフィルム上に厚さが約 $25\mu\text{m}$ のBステージ状態の感光性ドライフィルムレジストを作製した。このPETフィルム付き感光性ドライフィルムレジストの上に保護フィルムをラミネートして三層構造シートを作成した。

(a) 二重結合ホスファゼン化合物……0重量部(固形分重量換算)

(b) 合成例7で合成した可溶性ポリイミド樹脂……50重量部

(c) 炭素間二重結合を有する化合物(共重合モノマー)

ビスフェノールA EO変性($m+n \approx 30$)ジアクリレート(新中村化学工業(株)製;
商品名NKエステルA-BPE-30).....50重量部

(d) 光反応開始剤

ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)-フェニルフォスフィンオキシド...1重量部

現像性試験を行ったところ、 $100\mu\text{m}\phi$ の微細な穴および $100\mu\text{m}/100\mu\text{m}$ のラインが現像でき、合格であった。密着性はまったく剥離せず合格であった。しかし、難燃性試験は、燃焼してしまい不合格であった。

[0510] 半田耐熱性: 常態では 270°C で1分ディップした後に、膨れ・剥離等の異常はなかったが、吸湿では膨れが発生し不合格であった。また、常態では、30秒ディップしても異常はない温度は 300°C であったが、吸湿では、 270°C であった。

[0511] 耐マイグレーション試験: 300時間で短絡し、その時点でデンドライトが観察された。

[0512] 絶縁抵抗は、常態 $2 \times 10^{12}\Omega$ 、吸湿 $7 \times 10^{10}\Omega$ であった。

[0513] また、上記とは異なる方法で感光性樹脂組成物の調整及び感光性樹脂フィルムの一例としての感光性ドライフィルムレジストを製造した。その具体的な製造例を以下に示す。また、実施例27〜35及び比較例3〜8にて得られた感光性樹脂組成物の有機溶媒溶液及び感光性フィルムレジストの物性の評価方法を以下に示す。

[0514] [感光性樹脂組成物の調製1]

ジオキソランに、(G-1)可溶性ポリイミド樹脂を溶解させ、その固形分重量%(Sc)=30%として、(G-1)可溶性ポリイミド樹脂溶液を調製した。この溶液に対して、(H-1)フェノキシホスファゼン化合物、(I)(メタ)アクリル系化合物、並びに必要な応じて(J)その他の成分を混合・攪拌し、最終的な固形分重量%(Sc)=50%となるように感光性樹脂組成物の有機溶媒溶液を調製した。ここで、固形分重量とは、有機溶媒以外の材料、すなわち上記(G-1)、(H-1)、(I)および(J)成分の総重量を示し、液体の材料であっても固形分に含める。

[0515] [感光性ドライフィルムレジストの作製]

上記[感光性樹脂組成物の調製1]にて得られた感光性樹脂組成物の有機溶媒溶液を、乾燥後の厚み(感光性ドライフィルムレジストの厚み)が $20 \sim 25\mu\text{m}$ になるように支持体フィルムに塗布した。支持体フィルムとしては、PETフィルム(東レ(株)製商

品名ルミラー、厚み $25\mu\text{m}$)を用いた。その後、支持体フィルム上の塗布層を 100°C ・2分間の条件で乾燥することによって、ジオキソランを除去した。これにより、感光性ドライフィルムレジスト/PETフィルム(支持体フィルム)からなる2層構造シートを得た。なお、感光性ドライフィルムレジスト層は半硬化状態(Bステージ状態)にある。

[0516] 続いて、上記2層構造シートにおける感光性ドライフィルムレジスト層の上に、ポリエチレンフィルム(タマポリ(株)製商品名GF-1、厚み $40\mu\text{m}$)をロール温度 20°C 、ニップ厚 $75000\text{Pa}\cdot\text{m}$ の条件でロールラミネートして、保護フィルム/感光性ドライフィルムレジスト/PETフィルムの三層を有する三層構造シートを得た。

[0517] [難燃性]

上記にて作成した感光性ドライフィルムレジストの三層構造シートの保護フィルムを剥離後、感光性ドライフィルムレジスト面を $25\mu\text{m}$ 厚のポリイミドフィルム(鐘淵化学(株)製アピカルAH)に 100°C 、 $75000\text{Pa}\cdot\text{m}$ でラミネート加工した。次に、波長 400nm の光を $600\text{mJ}/\text{cm}^2$ だけ露光してから支持体フィルムを剥離し、 180°C のオーブンで2時間加熱キュアを行った。

[0518] このように作製した「ポリイミドフィルム/感光性ドライフィルムレジスト」積層体サンプルを、幅 1.27cm ×長さ 12.7cm ×厚み $25\mu\text{m}$ の寸法にカットしたものを20本用意した。そのうち10本は1) 23°C ／50%相対湿度／48時間で処理し、残りの10本は2) 70°C ／50%相対湿度／168時間処理後、無水塩化カルシウム入りデシケーターで4時間以上冷却する。

[0519] これらのサンプルの上部をクランプで止めて垂直に固定し、サンプル下部にバーナーの炎を10秒間近づけて着火した。10秒間経過したらバーナーの炎を遠ざけて、サンプルの炎や燃焼が何秒後に消えるか測定した。各条件(1)、2))につき、サンプルからバーナーの炎を遠ざけてから平均(10本の平均)で5秒以内、最高で10秒以内に炎や燃焼が停止し自己消火したものを合格とした。1本でも10秒以内に消火しないサンプルがあったり、炎がサンプル上部のクランプのところまで上昇して燃焼したりするものは不合格とした。

[0520] [ブリード]

難燃性試験で作製したポリイミドフィルム/感光性ドライフィルムレジスト積層体サン

プルを、85℃／85%相対湿度の環境に100時間保存する。保存後のサンプルを100倍の倍率で光学顕微鏡により観察し、ブリード物の有無を判断する。

[0521] 〔現像性〕

まず、電解銅箔(三井金属(株)製、厚み38 μ m)を10重量%硫酸水溶液で1分間ソフトエッチング(銅箔表面の防錆剤を除去する工程である)し、水洗い後、エタノール、アセトンで表面を洗ってから乾燥させた。感光性ドライフィルムレジストの保護フィルムを剥離後、前記電解銅箔(ソフトエッチング後)の光沢面に、100℃、75000Pa \cdot mの条件でラミネートした。この積層体のPETフィルムの上に、100 \times 100 μ m角および200 \times 200 μ m角の微細な四角を描いたマスクパターンをのせ、波長400nmの光を300mJ/cm²だけ露光した。このサンプルのPETフィルムを剥離した後、スプレー現像機(サンハヤト(株)製エッチングマシン商品名ES-655D)を用いて、1重量%の水酸化ナトリウム水溶液(液温40℃)、スプレー圧0.85MPa、現像時間30秒間〜180秒間の条件で現像した。現像によって形成したパターンは、次いで蒸留水により洗浄して、現像液を除去し、乾燥させた。光学顕微鏡で観察して少なくとも200 \times 200 μ m角の四角が現像できていれば合格とした。

[0522] 〔耐熱性(半田耐熱性)〕

銅箔(三井金属(株)製の電解銅箔、厚み35 μ m)を5cm角にカットし10重量%硫酸水溶液で1分間ソフトエッチングし、水洗い後、エタノール、アセトンで表面を洗ってから乾燥させた。次に4cm角にカットした感光性ドライフィルムレジストの保護フィルムを剥離し、上記電解銅箔(ソフトエッチング後)の光沢面に重ねて、100℃、75000Pa \cdot mの条件でラミネートした。この貼り合わせサンプルの感光性ドライフィルムレジスト面に波長400nmの光を300mJ/cm²露光した後、180℃で2時間キュアして硬化させた。このサンプルを1)常態(20℃／相対湿度40%の環境で24時間)調湿したものと、2)吸湿(40℃／相対湿度85%の環境で48時間)調湿したものとを作成し、各々調湿後に、270℃以上の熔融半田に30秒間ディップし、銅箔と感光性ドライフィルムレジストとの界面に膨れが発生したり剥離したりしていないか観察した。熔融半田の温度を徐々に上げていき、10℃毎に30秒間ずつディップして何℃まで異常が発生しないか調べた。異常の発生しなかった最高温度を30秒ディップ可能温度とした。3

0秒ディップ可能温度が300℃以上であれば合格とした。

[0523] [使用原料]

(G-1) 可溶性ポリアミド樹脂の原料としては、以下の市販品を使用した。(2, 2'-ビス(ヒドロキシフェニル)プロパンジベンゾエート)-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸二無水物(和歌山精化(株)製、以下ESDAと示す。)、シリコンジアミン(信越化学(株)製、商品名KF-8010)、2, 2'-ジアミノビスフェノールA(群栄化学(株)製、商品名DAM-1)、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン(以下、BAPS-Mと示す。)を用いた。

[0524] また、(G-1) 可溶性ポリアミド樹脂の重量平均分子量は、東ソー社製HLC8220GPCを使用して、サイズ排除クロマトグラフィーにより、ポリエチレンオキシド換算で算出した。また、原料ホスファゼン化合物、フェノキシホスファゼン化合物及び架橋フェノキシホスファゼン化合物の合成は、上記合成例1〜6と同様にして行った。

[0525] [合成例11: (G-1) 可溶性ポリアミド樹脂の合成例]

攪拌機を設置した500mlのセパラブルフラスコに2, 2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンジベンゾエート-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸二無水物(ESDA) 17.3g (0.030mol)、ジメチルホルムアミド(DMF) 30gを入れて、攪拌機で攪拌して溶解させた。次に、和歌山精化製の[ビス(4-アミノ-3-カルボキシ)フェニル]メタン(MBA) 5.15g (0.018mol)をDMF 9gに溶解して加え、1時間激しく攪拌した。溶液が均一になった後に、さらに、シリコンジアミンKF-8010(商品名、信越シリコン製) 7.47g (0.009mol)を加え、1時間程度攪拌した。最後に、和歌山精化製のジアミン(商品名BAPS-M、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン) 1.29g (0.003mol)を加えて、1時間激しく攪拌する。このようにして得たポリアミド溶液をフッ素系樹脂でコートしたバットにとり、真空オーブンで、200℃、660Paの圧力で2時間減圧乾燥し、26.40gのカルボキシル基を有する可溶性ポリアミド樹脂を得た。この可溶性ポリアミド樹脂の酸当量は835、重量平均分子量は37000であった。

[0526] [合成例12: 二重結合ポリアミド樹脂の合成]

合成例11で合成した可溶性ポリアミド樹脂20.0g (0.020mol)をDMF 40gに溶解し、メタクリル酸グリシジル1.71g (0.120mol)と、トリエチルアミン0.1g (0.001

mol)と、重合禁止剤としてのN-ニトロソフェニルヒドロキシルアミンアルミニウム塩0.02gとを加え、80℃で5時間攪拌を行った。この溶液をメタノール500mLに投入し、析出した樹脂分をミキサーで粉砕後、メタノールで洗浄、乾燥して、不飽和二重結合(メタクリロイル基)を有する二重結合ポリイミド樹脂113.4gを得た。この二重結合ポリイミド樹脂の酸当量は1811、重量平均分子量は38000であった。

[0527] [合成例13: (A-1) 可溶性ポリイミド樹脂の合成]

攪拌機を設置した500mLのセパラブルフラスコに群栄化学製のジアミンDAM-1(商品名)を69.7g(0.27mol)、DMF100gを入れ、DAM-1のDMF溶液を調製した。次に上記DMF溶液に、シリコンジアミンKF-8010(商品名、信越シリコン製)24.9g(0.03モル)を添加し、激しく攪拌した。溶液が均一になった後、さらに、ESD A173g(0.30モル)をDMF300gに溶解させた溶液を加えて約1時間激しく攪拌した。このようにして得たポリアミド酸溶液をフッ素系樹脂でコートしたバットにとり真空オーブンで200℃、660Paの圧力で2時間減圧乾燥させ、水酸基を有する可溶性ポリイミド樹脂241.0gを得た。この可溶性ポリイミド樹脂の酸当量は475、重量平均分子量は26000であった。

[0528] [合成例14: 二重結合ポリイミド樹脂の合成]

合成例13で合成した可溶性ポリイミド樹脂100gを、DMF200gに溶解させ、メタクリル酸グリシジル15.1g(0.11mol)と、トリエチルアミン1.0g(0.01mol)と、重合禁止剤としてのN-ニトロソフェニルヒドロキシルアミンアルミニウム塩0.1gとを加え、80℃で5時間攪拌を行った。この溶液をメタノール1000mLに投入し、析出した樹脂分をミキサーで粉砕後、メタノールで洗浄、乾燥して、不飽和二重結合(メタクリロイル基)を有する二重結合ポリイミド樹脂113.4gを得た。この二重結合ポリイミド樹脂の酸当量は1132、重量平均分子量は30000であった。

[0529] [実施例27]

合成例11で合成した可溶性ポリイミド樹脂15gをジオキソラン35gに溶解させ、固形分重量%(Sc)=30%の有機溶媒溶液を作製した。

[0530] 以下に示す成分を混合して感光性樹脂組成物の有機溶媒溶液を調製し、Bステージ状態の感光性ドライフィルムレジストを作製した。

(a) 可溶性ポリイミド樹脂

・合成例11で合成した可溶性ポリイミド樹脂(固形分で換算).....40重量部

(b) フェノキシホスファゼン化合物

・合成例2で合成した環状フェノキシホスファゼン化合物.....25重量部

(c) (メタ)アクリル系化合物

・ビスフェノールA EO変性(エチレンオキサイド変性部位の繰り返し単位; $m+n \div 4$)

ジアクリレート(東亜合成(株)製、商品名アロニックスM-211B).....5重量部

・ビスフェノールA EO変性(エチレンオキサイド変性部位の繰り返し単位; $m+n \div 3$)

0)ジアクリレート(新中村化学工業(株)製、商品名NKエステルA-BPE-30).....

.....20重量部

(d) その他の成分

光反応開始剤として、

・ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)フェニルホスフィンオキサイド(チバ・スペシャル
ティ・ケミカルズ(株)製、商品名イルガキュア819).....1重量部

エポキシ樹脂として、

・ビスフェノールA型エポキシ樹脂(ジャパンエポキシレジン(株)製、商品名エピコート
828).....10重量部

硬化剤として、

・4, 4'-ジアミノジフェニルメタン(DDM).....1重量部

得られた感光性ドライフィルムレジストの物性の評価は、次のようになった。

難燃性試験:炎は平均3.5秒で消火し、合格。

ブリード:無し。

現像性:100×100 μm角の穴、200×200 μm角の穴がともに現像できており合格

。

耐熱性:常態、吸湿ともに、30秒ディップ可能温度はそれぞれ320℃であり合格。

[0531] [実施例28]

合成例12で合成した二重結合ポリイミド樹脂15gをジオキソラン35gに溶解させ、
固形分重量%(Sc)=30%の有機溶媒溶液を作製した。

[0532] 以下に示す成分を混合して感光性樹脂組成物の有機溶媒溶液を調製し、Bステージ状態の感光性ドライフィルムレジストを作製した。

(a) 可溶性ポリイミド樹脂

・合成例12で合成した二重結合ポリイミド樹脂(固形分で換算)・・・50重量部

(b) フェノキシホスファゼン化合物

・合成例3で合成した環状および鎖状フェノキシホスファゼン化合物・・・25重量部

(c) (メタ)アクリル系化合物

・ビスフェノールA EO変性(エチレンオキサイド変性部位の繰り返し単位; $m+n \div 1$

0)ジアクリレート(新中村化学工業(株)製、商品名NKエステルA-BPE-10)・・・・・・10重量部

・ビスフェノールA EO変性(エチレンオキサイド変性部位の繰り返し単位; $m+n \div 3$

0)ジアクリレート(新中村化学工業(株)製、商品名NKエステルA-BPE-30)・・・・・・15重量部

(d) その他の成分

光反応開始剤として、

・ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)フェニルホスフィンオキサイド(チバ・スペシアルティ・ケミカルズ(株)製、商品名イルガキュア819)・・・・・・1重量部

得られた感光性ドライフィルムレジストの物性の評価は、次のようになった。

難燃性試験: 炎は平均3.0秒で消火し、合格。

ブリード: 無し。

現像性: 100×100 μ m角の穴、200×200 μ m角の穴がともに現像できており合格。

耐熱性: 常態、吸湿ともに、30秒ディップ可能温度はそれぞれ330℃であり合格。

[0533] [実施例29]

合成例12で合成した二重結合ポリイミド樹脂15gをジオキソラン35gに溶解させ、固形分重量%(Sc)=30%の有機溶媒溶液を作製した。

[0534] 以下に示す成分を混合して感光性樹脂組成物の有機溶媒溶液を調製し、Bステージ状態の感光性ドライフィルムレジストを作製した。

(a) 可溶性ポリイミド樹脂

・合成例12で合成した二重結合ポリイミド樹脂(固形分で換算).....50重量部

(b) フェノキシホスファゼン化合物

・合成例4で合成した環状フェノキシホスファゼン化合物...20重量部

(c) (メタ)アクリル系化合物

・ビスフェノールA EO変性(エチレンオキサイド変性部位の繰り返し単位; $m+n \div 4$

)ジアクリレート(東亜合成(株)製、商品名アロニックスM-211B).....5重量部

・ビスフェノールA EO変性(エチレンオキサイド変性部位の繰り返し単位; $m+n \div 3$

0)ジアクリレート(新中村化学工業(株)製、商品名NKエステルA-BPE-30).....

.....15重量部

・エポキシアクリレート(新中村化学工業(株)製、商品名NKオリゴEA-1010).....

.....10重量部

(d) その他の成分

光反応開始剤として、

・ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)フェニルホスフィンオキサイド(チバ・スペシャル
ティ・ケミカルズ(株)製、商品名イルガキュア819).....1重量部

得られた感光性ドライフィルムレジストの物性の評価は、次のようになった。

難燃性試験:炎は平均3.0秒で消火し、合格。

ブリード:無し。

現像性:100×100 μm角の穴、200×200 μm角の穴がともに現像できており合格

。

耐熱性:常態、吸湿ともに、30秒ディップ可能温度はそれぞれ330℃であり合格。

[0535] 〔実施例30〕

合成例13で合成した可溶性ポリイミド樹脂15gをジオキソラン35gに溶解させ、固
形分重量%(Sc)=30%の有機溶媒溶液を作製した。

[0536] 以下に示す成分を混合して感光性樹脂組成物の有機溶媒溶液を調製し、Bステー
ジ状態の感光性ドライフィルムレジストを作製した。

(a) 可溶性ポリイミド樹脂

・合成例13で合成した可溶性ポリイミド樹脂(固形分で換算)……40重量部

(b)フェノキシホスファゼン化合物

・合成例5で合成した環状フェノキシホスファゼン化合物……25重量部

(c) (メタ)アクリル系化合物

・ビスフェノールA EO変性(エチレンオキサイド変性部位の繰り返し単位; $m+n \div 1$

0)ジアクリレート(新中村化学工業(株)製、商品名NKエステルA-BPE-10)……

……10重量部

・ビスフェノールA EO変性(エチレンオキサイド変性部位の繰り返し単位; $m+n \div 3$

0)ジアクリレート(新中村化学工業(株)製、商品名NKエステルA-BPE-30)……

……15重量部

(d)その他の成分

光反応開始剤として、

ビス(2, 4-シクロペンタジエン-1-イル)-ビス(2, 6'-ジフルオロ-3-(1H-ピロー
ルー-1-イル)-フェニル)チタニウム(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製、商品名
イルガキュア784)……1重量部

エポキシ樹脂として、

・ビスフェノールA型エポキシ樹脂(ジャパンエポキシレジン(株)製、商品名エピコー
ト828)……10重量部

硬化剤として、

・4, 4'-ジアミノジフェニルメタン(DDM)……1重量部

得られた感光性ドライフィルムレジストの物性の評価は、次のようになった。

難燃性試験: 炎は平均4. 0秒で消火し、合格。

ブリード: 無し。

現像性: 100×100 μ m角の穴、200×200 μ m角の穴がともに現像できており合格

。

耐熱性: 常態、吸湿ともに、30秒ディップ可能温度はそれぞれ310℃であり合格。

[0537] [実施例31]

合成例14で合成した二重結合ポリイミド樹脂15gをジオキソラン35gに溶解させ、

固形分重量%(Sc)=30%の有機溶媒溶液を作製した。

[0538] 以下に示す成分を混合して感光性樹脂組成物の有機溶媒溶液を調製し、Bステージ状態の感光性ドライフィルムレジストを作製した。

(a) 可溶性ポリイミド樹脂

・合成例14で合成した二重結合ポリイミド樹脂(固形分で換算).....50重量部

(b) フェノキシホスファゼン化合物

・合成例6で合成した架橋フェノキシホスファゼン化合物...25重量部

(c) (メタ)アクリル系化合物

・ビスフェノールA EO変性(エチレンオキサイド変性部位の繰り返し単位; $m+n \approx 1$

0)ジアクリレート(新中村化学工業(株)製、商品名NKエステルA-BPE-10).....

.....10重量部

・ビスフェノールAタイプのエポキシアクリレート(ダイセルUCB(株)製、商品名Ebecryl3700).....15重量部

(d) その他の成分

光反応開始剤として、

ビス(2, 4-シクロペンタジエン-1-イル)-ビス(2, 6'-ジフルオロ-3-(1H-ピロール-1-イル)-フェニル)チタニウム(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製、商品名イルガキュア784).....1重量部

得られた感光性ドライフィルムレジストの物性の評価は、次のようになった。

難燃性試験: 炎は平均3.0秒で消火し、合格。

ブリード: 無し。

現像性: 100×100 μm角の穴、200×200 μm角の穴がともに現像できており合格。

耐熱性: 常態、吸湿ともに、30秒ディップ可能温度はそれぞれ320℃であり合格。

[0539] [比較例3]

上記実施例27〜実施例31における(a)成分である可溶性ポリイミド樹脂の代わりに使用するポリマーの中で、感光性樹脂組成物中、含有重量の最も大きいポリマー成分をベースポリマーと称する。

[0540] (ベースポリマーの合成)

攪拌機を設置した500mlのセパラブルフラスコにESDA173g(0.30mol)、DMF 300gを入れ、ESDAのDMFワニス調製した。次に上記DMFワニスに、BAPS-M86.5g(0.20mol)をDMF100gに溶解した溶液を添加し、激しく攪拌した。溶液が均一になった後、シリコンジアミンKF-8010(商品名、信越シリコン製)83.5g(0.10mol)を加え1時間激しく攪拌した。

[0541] このようにして得たポリイミド酸溶液をフッ素系樹脂でコートしたバットにとり真空オーブンで200℃、660Paの圧力で2時間減圧乾燥し、315gのポリイミド樹脂を得た。

[0542] このポリイミド樹脂は、イミド樹脂中にカルボキシル基および／または水酸基を有さず、感光性基も導入されていない。

[0543] (感光性ドライフィルムレジストの作製)

上記で合成したポリイミド樹脂15gをジオキソラン35gに溶解させ、固形分重量%(Sc)=30%のワニスを作製した。

[0544] 実施例27の(a)成分の代わりに、本比較例3で合成したポリイミド樹脂をベースポリマーとして用いること以外は、全く同様の条件で感光性ドライフィルムレジストを作製した。

[0545] (物性の評価結果)

得られた感光性ドライフィルムレジストの物性の評価は、次のようになった。

難燃性試験:炎は平均3.0秒で消火し、合格。

ブリード:無し。

現像性:100×100μm角の穴、200×200μm角の穴がともに現像できておらず不合格。

耐熱性:常態、吸湿ともに、30秒ディップ可能温度はそれぞれ320℃であり合格。

[0546] このように、カルボキシル基および／または水酸基を有さないポリイミド樹脂をベースポリマーとして用いると、得られた感光性ドライフィルムレジストの難燃性や耐熱性は良好であったが、現像性が悪かった。

[0547] [比較例4]

(ベースポリマーの合成)

原料として、メチルメタクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、およびメタクリル酸のモノマーを用いた。これらのモノマー成分を、公知の方法を用いて共重合し、カルボキシ基含有共重合体を得た。各モノマー成分の重合比は、メチルメタクリレート/*n*-ブチルメタクリレート/2-エチルヘキシルアクリレート/メタクリル酸=60/10/10/20(重量基準)とした。

[0548] (感光性ドライフィルムレジストの作製)

実施例28の(a)成分の代わりに、本比較例4で合成したアクリル系共重合体をベースポリマーとして用いること以外は、実施例28と全く同様の条件で感光性ドライフィルムレジストを作製した。

[0549] (物性の評価結果)

得られた感光性ドライフィルムレジストの物性の評価は、次のようになった。

難燃性試験: 炎は10秒以内に消火せず、クランプの位置まで大きな炎を上げて燃え、不合格であった。

ブリード: 無し。

現像性: 100×100 μm角の穴、200×200 μm角の穴がともに現像できており合格。

耐熱性: 30秒ディップ可能温度は常態で280℃、吸湿で240℃であり、不合格。

[0550] このように、芳香環を有さない構造のモノマーから合成されるアクリル系共重合体をベースポリマーとして用いると、得られた感光性ドライフィルムレジストの現像性は良好であるが、耐熱性が劣り、またホスファゼン化合物を用いても難燃性に劣る結果となった。

[0551] [比較例5]

(感光性ドライフィルムレジストの作製)

実施例28の(b)成分の代わりに、プロポキシ化シクロホスファゼン(大塚化学製、商品名SPR-100)を用いること以外は、実施例2と全く同様の条件で感光性ドライフィルムレジストを作製した。

[0552] (物性の評価結果)

得られた感光性ドライフィルムレジストの物性の評価は、次のようになった。

難燃性試験：炎は10秒以内に消火せず、不合格。

ブリード：有り。

現像性：100×100 μ m角の穴、200×200 μ m角の穴がともに現像できており合格。

耐熱性：常態、吸湿ともに、30秒ディップ可能温度はそれぞれ290℃であり不合格。

- [0553] このように、フェノール性水酸基を有さないホスファゼン化合物を用いると、得られた感光性ドライフィルムレジストの難燃性が不十分であり、反応性基を有していないため、ブリードしてしまい、また、耐熱性も低下してしまう結果となった。

- [0554] 〔感光性樹脂組成物の調製2〕

ジオキソランに(K)カルボキシル基及び／又は水酸基を有する可溶性ポリイミド樹脂を溶解させ、その固形分重量%(Sc)=30%として、可溶性ポリイミド樹脂溶液を調製した。この溶液に対して、(L)フェノキシホスファゼン化合物、(M)(メタ)アクリル系化合物、並びに必要に応じて(L)その他の成分を混合・攪拌し、最終的な固形分重量%(Sc)=50%となるように感光性樹脂組成物の有機溶媒溶液を調製した。ここで、固形分重量とは、有機溶媒以外の材料、すなわち(K)、(L)、(M)及び(N)成分の総重量を示し、液体の材料であっても固形分に含めるものとする。

- [0555] 〔感光性ドライフィルムレジストの作製〕

上記〔感光性樹脂組成物の調製2〕にて得られた感光性樹脂組成物の有機溶媒溶液を、乾燥後の厚み(感光性ドライフィルムレジストの厚み)が20～25 μ mになるように支持体フィルムに塗布した。支持体フィルムとしては、PETフィルム(東レ(株)製ルミラー、厚み25 μ m)を用いた。その後、支持体フィルム上の塗布層を100℃・2分間の条件で乾燥することによって、ジオキソランを除去した。これにより、感光性ドライフィルムレジスト／PETフィルム(支持体フィルム)からなる2層構造シートを得た。なお、感光性ドライフィルムレジスト層はBステージ状態にある。

- [0556] 続いて、上記2層構造シートにおける感光性ドライフィルムレジスト層の上に、ポリエチレンフィルム(タマポリ(株)製、GF-1、厚み40 μ m)をロール温度20℃、ニップ厚75000Pa・mの条件でロールラミネートして、保護フィルム／感光性ドライフィルムレジスト／PETフィルムの三層を有する三層構造シートを得た。

[0557] [感光性ドライフィルムレジストの物性の評価]

上記〔感光性樹脂組成物の調製2〕のようにして調製された感光性樹脂組成物の有機溶媒溶液及び製造された感光性ドライフィルムレジストについて、次に示す各項目の物性について評価を行った。具体的には難燃性試験、現像性、及び耐熱性についての評価を行った。これらの評価方法は、上記〔感光性樹脂組成物の調製1〕にて得られた感光性樹脂組成物の有機溶媒溶液及び感光性ドライフィルムレジストの評価方法と同様にして行った。また、(K)カルボキシル基及び／又は水酸基を有する可溶性ポリアミド樹脂の原料としては、上記(G-1)可溶性ポリアミド樹脂の使用原料に用いた物質に加えて[ビス(4-アミノ-3-カルボキシ)フェニル]メタン(和歌山精化(株)製、以下MBAAと示す。)を用いた。

[0558] また、(K)カルボキシル基及び／又は水酸基を有する可溶性ポリアミド樹脂の重量平均分子量は、東ソー社製HLC8220GPCを使用して、サイズ排除クロマトグラフィーにより、ポリエチレンオキシド換算で算出した。

[0559] [合成例15:カルボキシル基を有する可溶性ポリアミド樹脂の合成]

攪拌機を設置した500mlのセパラブルフラスコにESDA17.3g(0.030モル)、ジメチルホルムアミド(以下、DMFとも言う。)を30g入れて、攪拌機で攪拌して溶解させた。次に、MBAA5.15g(0.018モル)をDMF9gに溶解して、上記ESDAのDMF溶液に加え、激しく攪拌した。溶液が均一になったらさらに、上記溶液にシリコンジアミンKF-8010を7.47g(0.009モル)を加え、激しく攪拌した。溶液が均一になったら最後に、BAPS-Mを1.29g(0.003モル)加えて1時間激しく攪拌した。このようにして得たポリアミド酸溶液をフッ素系樹脂でコートしたバットにとり、真空オーブンで、200℃、660Paの圧力で2時間減圧乾燥し、26.40gのカルボキシル基を有する可溶性ポリアミド樹脂を得た。この可溶性ポリアミド樹脂の酸当量は835、重量平均分子量は37000であった。

[0560] [合成例16:カルボキシル基を有する可溶性ポリアミド樹脂へのメタクリル基の導入]

合成例15で合成したカルボキシル基を有する可溶性ポリアミド樹脂20.0g(0.020モル)をDMF40gに溶解し、メタクリル酸グリシジル1.71g(0.120モル)、トリエチルアミン0.1g(0.001モル)、重合禁止剤として、N-ニトロソフェニルヒドロキシルア

ミンアルミニウム塩を0.02g加え、80℃で5時間攪拌を行った。この溶液をメタノール500mlに投入し、析出した樹脂分をミキサーで粉碎後、メタノールで洗浄、乾燥して、21.2gのメタクリル基を有する可溶性ポリイミド樹脂を得た。この可溶性ポリイミド樹脂の酸当量は1811、重量平均分子量は38000であった。

[0561] [合成例17:水酸基を有する可溶性ポリイミド樹脂の合成]

攪拌機を設置した500mlのセパラブルフラスコにジアミンDAM-1を69.7g (0.27モル)、DMFを100g入れ、DAM-1のDMF溶液を調製した。次に上記DMF溶液に、シリコンジアミンKF-8010を24.9g (0.03モル)添加し、激しく攪拌した。溶液が均一になった後、さらに、ESDA173g (0.30モル)をDMF300gに溶解させた溶液を加えて約1時間激しく攪拌した。このようにして得たポリアミド酸溶液をフッ素系樹脂でコートしたバットにとり真空オーブンで200℃、660Paの圧力で2時間減圧乾燥し、241.0gの水酸基を有する可溶性ポリイミド樹脂を得た。このポリイミドの酸当量は475、重量平均分子量は26000であった。

[0562] [合成例18:水酸基を有する可溶性ポリイミド樹脂へのメタクリル基の導入]

合成例17で合成した水酸基を有する可溶性ポリイミド樹脂100gを、DMF200gに溶解させ、メタクリル酸グリシジル15.1g (0.11モル)、トリエチルアミン1.0g (0.01モル)、重合禁止剤として、N-ニトロフェニルヒドロキシルアルミニウム塩を0.1g加え、80℃で5時間攪拌を行った。この溶液をメタノール1000mlに投入し、析出した樹脂分をミキサーで粉碎後、メタノールで洗浄、乾燥して、113.4gのメタクリル基を有する可溶性ポリイミド樹脂を得た。この可溶性ポリイミド樹脂の酸当量は1132、重量平均分子量は30000であった。

[0563] [実施例32]

(感光性ドライフィルムレジストの作製)

合成例15で合成した可溶性ポリイミド樹脂15gをジオキソラン35gに溶解させ、固形分重量%(Sc)=30%の有機溶媒溶液を作製した。

[0564] 以下に示す成分を混合して感光性樹脂組成物の有機溶媒溶液を調製し、Bステージ状態の感光性ドライフィルムレジストを作製した。

(a) 可溶性ポリイミド樹脂

・合成例15で合成した可溶性ポリイミド樹脂(固形分で換算)……50重量部

(b) 架橋フェノキシホスファゼン化合物

・架橋フェノキシホスファゼン化合物(一般式(22)で表される環状フェノキシホスファゼン(一般式(22)のaは3〜20の整数)をp-フェニレン基で架橋させたもの。大塚化学製、製品名SPS-100)……20重量部

(c) (メタ)アクリル系化合物

・ビスフェノールA EO変性(エチレンオキサイド変性部位の繰り返し単位; $m+n \approx 4$)ジアクリレート(東亜合成(株)製、製品名アロニックスM-211B)……5重量部

・ビスフェノールA EO変性(エチレンオキサイド変性部位の繰り返し単位 $m+n \approx 30$)ジアクリレート(新中村化学工業(株)製、製品名NKエステルA-BPE-30)……
……15重量部

(d) その他の成分

光反応開始剤として、

・ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)フェニルホスフィンオキサイド(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製イルガキュア819)……1重量部

エポキシ樹脂として、

・ビスフェノールA型エポキシ樹脂(ジャパンエポキシレジン(株)製、製品名エピコート828)……10重量部

硬化剤として、

・4, 4'-ジアミノジフェニルメタン(DDM)……1重量部

(物性の評価結果)

得られた感光性ドライフィルムレジストの物性評価結果は、次のようになった。

難燃性試験: 炎は平均3.5秒で消火し、合格。

現像性: 100×100 μm角の穴、200×200 μm角の穴がともに現像できており合格。

耐熱性: 常態、吸湿ともに、30秒ディップ可能温度はそれぞれ330℃であり合格。

[0565] [実施例33]

(感光性ドライフィルムレジストの作製)

合成例16で合成した可溶性ポリイミド樹脂15gをジオキソラン35gに溶解させ、固形分重量%(Sc)=30%の有機溶媒溶液を作製した。

[0566] 以下に示す成分を混合して感光性樹脂組成物の有機溶媒溶液を調製し、Bステージ状態の感光性ドライフィルムレジストを作製した。

(a) 可溶性ポリイミド樹脂

・合成例16で合成した可溶性ポリイミド樹脂(固形分で換算).....50重量部

(b) 架橋フェノキシホスファゼン化合物

・架橋フェノキシホスファゼン化合物(一般式(22)で表される環状フェノキシホスファゼン(一般式(22)のaが3〜20の混合物)をp-フェニレン基で架橋させたもの。大塚化学製、製品名SPB-100).....20重量部

(c) (メタ)アクリル系化合物

・ビスフェノールA EO変性(エチレンオキサイド変性部位の繰り返し単位; $m+n \div 4$)ジアクリレート(東亜合成(株)製、製品名アロニックスM-211B).....5重量部

・ビスフェノールA EO変性(エチレンオキサイド変性部位の繰り返し単位 $m+n \div 30$)ジアクリレート(新中村化学工業(株)製、製品名NKエステルA-BPE-30).....
.....15重量部

・エポキシアクリレート(新中村化学工業(株)製、製品名NKオリゴEA-1010).....
.....10重量部

(d) その他の成分

光反応開始剤として、

・ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)フェニルホスフィンオキサイド(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製イルガキュア819).....1重量部

(物性の評価結果)

得られた感光性ドライフィルムレジストの物性評価結果は、次のようになった。

難燃性試験: 炎は平均3.0秒で消火し、合格。

現像性: $100 \times 100 \mu\text{m}$ 角の穴、 $200 \times 200 \mu\text{m}$ 角の穴がともに現像できており合格。

耐熱性: 常態、吸湿ともに、30秒ディップ可能温度はそれぞれ 340°C であり合格。

[0567] [実施例34]

(感光性ドライフィルムレジストの作製)

合成例17で合成した可溶性ポリイミド樹脂15gをジオキソラン35gに溶解させ、固形分重量%(Sc)=30%の有機溶媒溶液を作製した。

[0568] 以下に示す成分を混合して感光性樹脂組成物の有機溶媒溶液を調製し、Bステージ状態の感光性ドライフィルムレジストを作製した。

(a) 可溶性ポリイミド樹脂

・合成例17で合成した可溶性ポリイミド樹脂(固形分で換算).....50重量部

(b) 架橋フェノキシホスファゼン化合物

・架橋フェノキシホスファゼン化合物(一般式(22)で表される環状フェノキシホスファゼン(一般式(22)のaが3〜20の混合物)をp-フェニレン基で架橋させたもの。大塚化学製、製品名SPE-100).....20重量部

(c) (メタ)アクリル系化合物

・ビスフェノールA EO変性(エチレンオキサイド変性部位の繰り返し単位 $m+n \div 10$)ジアクリレート(新中村化学工業(株)製、製品名NKエステルA-BPE-10).....
.....10重量部

・ビスフェノールA EO変性(エチレンオキサイド変性部位の繰り返し単位 $m+n \div 30$)ジアクリレート(新中村化学工業(株)製、製品名NKエステルA-BPE-30).....
.....10重量部

(d) その他の成分

光反応開始剤として、

・ビス(2, 4-シクロペンタジエン-1-イル)-ビス(2, 6'-ジフルオロ-3-(1H-ピロール-1-イル)-フェニル)チタニウム(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製、製品名イルガキュア784).....1重量部

エポキシ樹脂として、

・ビスフェノールA型エポキシ樹脂(ジャパンエポキシレジン(株)製、製品名エピコート828).....10重量部

硬化剤として、

・4, 4'-ジアミノジフェニルメタン (DDM)1重量部

(物性の評価結果)

得られた感光性ドライフィルムレジストの物性評価結果は、次のようになった。

難燃性試験: 炎は平均3.5秒で消火し、合格。

現像性: 100×100 μm角の穴、200×200 μm角の穴がともに現像できており合格。

耐熱性: 常態、吸湿ともに、30秒ディップ可能温度はそれぞれ320℃であり合格。

[0569] [実施例35]

(感光性ドライフィルムレジストの作製)

合成例18で合成した可溶性ポリイミド樹脂15gをジオキソラン35gに溶解させ、固形分重量%(Sc)=30%の有機溶媒溶液を作製した。

[0570] 以下に示す成分を混合して感光性樹脂組成物の有機溶媒溶液を調製し、Bステージ状態の感光性ドライフィルムレジストを作製した。

(a) 可溶性ポリイミド樹脂

・合成例18で合成した可溶性ポリイミド樹脂(固形分で換算)55重量部

(b) 架橋フェノキシホスファゼン化合物

・架橋フェノキシホスファゼン化合物(一般式(22)で表される環状フェノキシホスファゼン(一般式(22)のaが3〜20の混合物)をp-フェニレン基で架橋させたものと、一般式(23)で表される鎖状フェノキシホスファゼン(一般式(23)のbが3〜1000の混合物)をp-フェニレン基で架橋させたものの混合物。大塚化学製、製品名SPB-156)20重量部

(c) (メタ)アクリル系化合物

・ビスフェノールA EO変性(エチレンオキサイド変性部位の繰り返し単位 $m+n \approx 10$)ジアクリレート(新中村化学工業(株)製、製品名NKエステルA-BPE-10)
.....10重量部

・ビスフェノールAタイプのエポキシアクリレート(ダイセルUCB(株)製、製品名Ebecryl3700)15重量部

(d) その他の成分

光反応開始剤として、

・ビス(2, 4-シクロペンタジエン-1-イル)-ビス(2, 6'-ジフルオロ-3-(1H-ピロー
ルー1-イル)-フェニル)チタニウム(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製、製品名
イルガキュア784).....1重量部

(物性の評価結果)

得られた感光性ドライフィルムレジストの物性評価結果は、次のようになった。

難燃性試験:炎は平均3.0秒で消火し、合格。

現像性:100×100 μm角の穴、200×200 μm角の穴がともに現像できており合格
。

耐熱性:常態、吸湿ともに、30秒ディップ可能温度はそれぞれ320℃であり合格。

[0571] [比較例6]

(ベースポリマーの合成)

上記実施例32-実施例35における(a)成分のカルボキシル基及び/又は水酸基
を有する可溶性ポリイミド樹脂の代わりに使用する感光性樹脂組成物の中で含有重
量の最も大きいポリマー成分をベースポリマーと称する。

[0572] (ポリイミド樹脂の合成)

攪拌機を設置した500mlのセパラブルフラスコにESDA173g (0.30mol)、DMF
300gを入れ、ESDAのDMF溶液を調製した。次に上記DMF溶液に、BAPS-M8
6.5g (0.20mol)をDMF100gに溶解した溶液を添加し、激しく攪拌した。溶液が
均一になった後、シリコンジアミンKF-8010を83.5g (0.10mol)加え、1時間激し
く攪拌した。

[0573] このようにして得たポリアミド酸溶液をフッ素系樹脂でコートしたバットにとり真空オー
ブンで200℃、660Paの圧力で2時間減圧乾燥し、315gのポリイミド樹脂を得た。
このポリイミド樹脂は、イミド樹脂中にカルボキシル基若しくは水酸基を有さず、感光
性基も導入されていない。

[0574] (感光性ドライフィルムレジストの作製)

上記で合成したポリイミド樹脂15gをジオキソラン35gに溶解させ、固形分重量%(
Sc)=30%の有機溶媒溶液を作製した。

[0575] 実施例32の(a)成分の代わりに上記で合成したポリイミド樹脂をベースポリマーとして用いること以外は、全く同様の条件で感光性ドライフィルムレジストを作製した。

[0576] (物性の評価結果)

得られた感光性ドライフィルムレジストの物性評価結果は、次のようになった。

難燃性試験: 炎は平均3.0秒で消火し、合格。

現像性: $100 \times 100 \mu\text{m}$ 角の穴、 $200 \times 200 \mu\text{m}$ 角の穴がともに現像できておらず不合格。

耐熱性: 常態、吸湿ともに、30秒ディップ可能温度はそれぞれ 320°C であり合格。

[0577] このように、カルボキシル基及び／又は水酸基を有さないポリイミドをベースポリマーとして用いると、難燃性や耐熱性は良好であったが、現像性が悪かった。

[0578] [比較例7]

(ベースポリマーの合成)

原料として、メチルメタクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、及びメタクリル酸のモノマーを用いた。これらのモノマー成分を、公知の方法を用いて共重合し、カルボキシル基含有共重合体を得た。この時の各モノマー成分の重合比は、メチルメタクリレート/*n*-ブチルメタクリレート/2-エチルヘキシルアクリレート/メタクリル酸=60/10/10/20(重量基準)とした。

[0579] (感光性ドライフィルムレジストの作製)

実施例33の(a)成分の代わりに上記で合成したアクリル系共重合体をベースポリマーとして用いること以外は、実施例33と全く同様の条件で感光性ドライフィルムレジストを作製した。

[0580] (物性の評価結果)

得られた感光性ドライフィルムレジストの物性評価結果は、次のようになった。

難燃性試験: 炎は10秒以内に消火せず、クランプの位置まで大きな炎を上げて燃えたため、不合格であった。

現像性: $100 \times 100 \mu\text{m}$ 角の穴、 $200 \times 200 \mu\text{m}$ 角の穴がともに現像できており合格。

耐熱性: 30秒ディップ可能温度は常態で 280°C 、吸湿で 240°C であり、不合格。

[0581] このように、芳香環を有さない構造のモノマーから合成されるアクリル系共重合体をベースポリマーとして用いると、現像性は良好であるが、耐熱性が劣り、またホスファゼン化合物を用いても難燃性に劣る結果となった。

[0582] [比較例8]

(感光性ドライフィルムレジストの作製)

実施例33の(b)成分の代わりにプロポキシ化シクロホスファゼンを用いること以外は、実施例33と全く同様の条件で感光性ドライフィルムレジストを作製した。

[0583] (物性の評価結果)

得られた感光性ドライフィルムレジストの物性評価結果は、次のようになった。

難燃性試験: 炎は10秒以内に消火せず、不合格であった。

現像性: 100×100 μm角の穴、200×200 μm角の穴がともに現像できており合格。

。

耐熱性: 常態、吸湿ともに、30秒ディップ可能温度はそれぞれ290℃であり不合格。

[0584] このように、プロポキシ化シクロホスファゼンを用いると、難燃性が不十分で、また耐熱性も低下してしまう結果となった。

[0585] [表1]

	実施例			
	3 2	3 3	3 4	3 5
可溶性ポリイミド樹脂 (重量部)	合成例 15 5 0	合成例 16 5 0	合成例 17 5 0	合成例 18 5 5
架橋フェノキシホスファゼン (重量部)	2 0	2 0	2 0	2 0
(メタ) アクリル系化合物 (重量部)	2 0	3 0	2 0	2 5
光反応開始剤 (重量部)	1	1	1	1
エポキシ樹脂 (重量部)	1 0		1 0	
硬化剤 (重量部)	1		1	
難燃性試験	合格	合格	合格	合格
現像性	合格	合格	合格	合格
耐熱性	合格	合格	合格	合格

[0586] [表2]

	比較例		
	6	7	8
可溶性ポリイミド樹脂 (重量部)			合成例 16 50
カルボキシ基及び／又は水酸 基を有さないポリイミド樹脂 (重量部)	50		
アクリル系共重合体 (重量部)		50	
架橋フェノキシホスファゼン (重量部)	20	20	
プロポキシ化ホスファゼン (重量部)			20
(メタ)アクリル系化合物 (重量部)	20	30	30
光反応開始剤 (重量部)	1	1	1
エポキシ樹脂 (重量部)	10		
硬化剤 (重量部)	1		
難燃性試験	合格	不合格	不合格
現像性	不合格	合格	合格
耐熱性	合格	不合格	不合格

尚、発明を実施するための最良の形態の項においてなした具体的な実施態様または実施例は、あくまでも、本発明の技術内容を明らかにするものであって、そのような具体例にのみ限定して狭義に解釈されるべきものではなく、本発明の精神と次に記載する特許請求の範囲内で、いろいろと変更して実施することができるものである。

産業上の利用の可能性

[0587] 以上のように、本発明に係るホスファゼン化合物および感光性樹脂組成物は、水系現像性(塩基性水溶液での現像性)が良好であり、かつ、耐熱性、加水分解耐性、加工性(溶媒可溶性も含む)、接着性等の諸物性と、感光性、難燃性および十分な機械強度とを両立させることが可能であり、電子機器における電子部品の小型化、軽量

化に十分に対応できる配線基板の製造に好適に用いることができる。そのため、例えば、本発明に係る感光性樹脂組成物をワニス状の溶液等とした場合、接着剤、コーティング剤、あるいはインク等として有用な樹脂製剤とすることができる。また、本発明に係る感光性樹脂組成物を樹脂シートまたは樹脂フィルムとした場合、プリント配線板(FPC)用接着剤シート、パターン回路用レジストフィルム、感光性カバーレイフィルム、感光性ドライフィルムレジスト、プリント配線板用絶縁性回路保護膜、またはプリント配線板用基板等として好適に用いることができる。

[0588] したがって、本発明は、感光性樹脂組成物を製造する各種樹脂産業や化学産業だけでなく、樹脂製剤や積層体等を製造する樹脂加工産業や、さらには回路基板等を製造・使用する電子部品産業ひいては電子機器産業にも利用することができる。

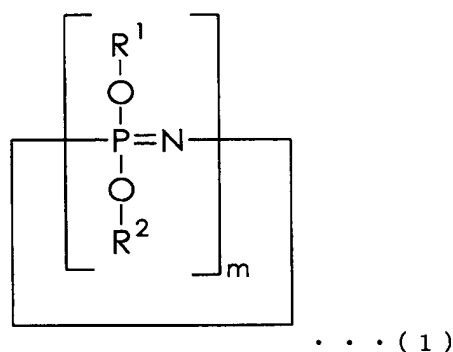
請求の範囲

- [1] フェノール性水酸基を有する(A-1)フェノキシホスファゼン化合物、および／または、当該(A-1)フェノキシホスファゼン化合物を架橋してなり、フェノール性水酸基を少なくとも1つ有する(A-2)架橋フェノキシホスファゼン化合物と、不飽和二重結合を有する(B)エポキシ化合物、および／または、(C)イソシアネート化合物とを反応させることによって得られ、

分子内に不飽和二重結合を有することを特徴とするホスファゼン化合物。

- [2] 上記(A-1)フェノキシホスファゼン化合物は、次に示す一般式(1)

[化35]

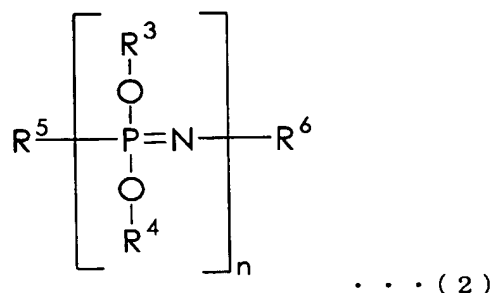


(ただし、式中mは3～25の整数を示し、R¹およびR²はフェニル基またはヒドロキシフェニル基を示し、かつ、1分子中に少なくとも1個以上のヒドロキシフェニル基を含む。)

で表される(A-11)環状フェノキシホスファゼン化合物であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載のホスファゼン化合物。

- [3] 上記(A-1)フェノキシホスファゼン化合物は、次に示す一般式(2)

[化36]

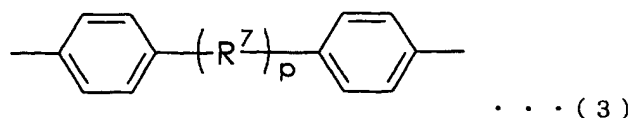


(ただし、式中 n は3～10000の整数を表し、 R^3 および R^4 はフェニル基またはヒドロキシフェニル基を示し、かつ、1分子中に少なくとも1個以上のヒドロキシフェニル基を含み、 R^5 は $-\text{N}=\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$ 、 $-\text{N}=\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH})$ 、 $-\text{N}=\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH})_2$ 、 $-\text{N}=\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH})_3$ 、 $-\text{N}=\text{P}(\text{O})\text{OC}_6\text{H}_5$ 、または $-\text{N}=\text{P}(\text{O})(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH})$ を示し、 R^6 は $-\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$ 、 $-\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH})$ 、 $-\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH})_2$ 、 $-\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH})_3$ 、 $-\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH})_4$ 、 $-\text{P}(\text{O})(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$ 、 $-\text{P}(\text{O})(\text{OC}_6\text{H}_5)(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH})$ 、または $-\text{P}(\text{O})(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH})_2$ を示す。)

で表される(A-12)鎖状フェノキシホスファゼン化合物であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載のホスファゼン化合物。

- [4] 上記(A-2)架橋フェノキシホスファゼン化合物は、*o*-フェニレン基、*m*-フェニレン基、*p*-フェニレン基または次に示す一般式(3)

[化37]



(ただし、式中 R^7 は $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{S}-$ または $-\text{O}-$ を示し、 p は0または1を示す。)

で表されるビスフェニレン基のうち、少なくとも何れか一つを含むフェニレン系架橋基により、上記(A-1)フェノキシホスファゼン化合物を架橋してなることを特徴とする請

求の範囲第1項ないし第3項の何れか1項に記載のホスファゼン化合物。

- [5] 上記(A-2)架橋フェノキシホスファゼン化合物は、
上記フェノキシホスファゼン化合物として(A-11)環状フェノキシホスファゼン化合物、および/または(A-12)鎖状フェノキシホスファゼン化合物が用いられるとともに、
上記フェニレン系架橋基が、上記(A-1)フェノキシホスファゼン化合物のフェニル基およびヒドロキシフェニル基が脱離した2個の酸素原子間に介在し、かつ、当該架橋フェノキシホスファゼン化合物のフェニル基およびヒドロキシフェニル基の含有割合が、上記フェノキシホスファゼン化合物中のフェニル基およびヒドロキシフェニル基の総数を基準として50〜99.9%の範囲内となっている、フェノール性水酸基を少なくとも1つ有する(A-3)フェニレン系架橋フェノキシホスファゼン化合物であることを特徴とする請求の範囲第4項に記載のホスファゼン化合物。
- [6] 上記請求の範囲第1項ないし第5項の何れか1項に記載のホスファゼン化合物と、有機溶媒に可溶性を示す(D)可溶性ポリイミド樹脂とを少なくとも含むことを特徴とする感光性樹脂組成物。
- [7] (E-1)光反応開始剤をさらに含むことを特徴とする請求の範囲第6項に記載の感光性樹脂組成物。
- [8] 上記請求の範囲第1項ないし第5項の何れか1項に記載のホスファゼン化合物と、(E-1)光反応開始剤とを少なくとも含むことを特徴とする感光性樹脂組成物。
- [9] (E-4)炭素間二重結合を有する化合物をさらに含むことを特徴とする請求の範囲第6項ないし第8項の何れか1項に記載の感光性樹脂組成物。
- [10] 上記(D)可溶性ポリイミド樹脂は、ジオキソラン、ジオキサン、テトラヒドロフラン、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドンから選択される少なくとも1種の有機溶媒に、室温〜100℃の温度範囲において1重量%以上溶解することを特徴とする請求の範囲第6項に記載の感光性樹脂組成物。
- [11] 上記請求の範囲第6項ないし第10項のいずれか1項に記載の感光性樹脂組成物を用いて形成されてなる感光性樹脂フィルム。
- [12] プリント配線板用接着剤シート、感光性カバーレイフィルム、プリント配線板用絶縁

性回路保護膜、またはプリント配線板用基板として用いられることを特徴とする請求の範囲第11項に記載の感光性樹脂フィルム。

- [13] (G)ポリイミド系樹脂および(H)ホスファゼン化合物を少なくとも含む感光性樹脂組成物であって、

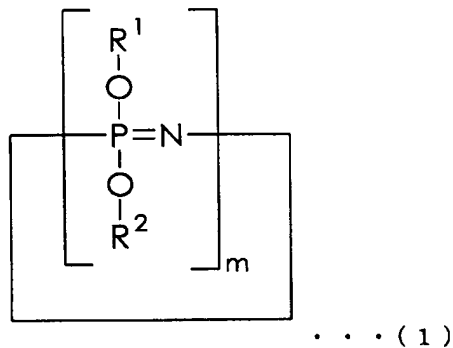
上記(G)ポリイミド系樹脂として、カルボキシル基および／または水酸基を有し、有機溶媒に可溶性を示す(G-1)可溶性ポリイミド樹脂を含むとともに、

上記(H)ホスファゼン化合物として、フェノール性水酸基を有する(H-1)フェノキシホスファゼン化合物、および／または、当該(H-1)フェノキシホスファゼン化合物を架橋してなり、フェノール性水酸基を少なくとも1つ有する(H-2)架橋フェノキシホスファゼン化合物を含んでおり、

さらに、(I) (メタ)アクリル系化合物を含むことを特徴とする感光性樹脂組成物。

- [14] 上記(H-1)フェノキシホスファゼン化合物が、次に示す一般式(1)

[化38]

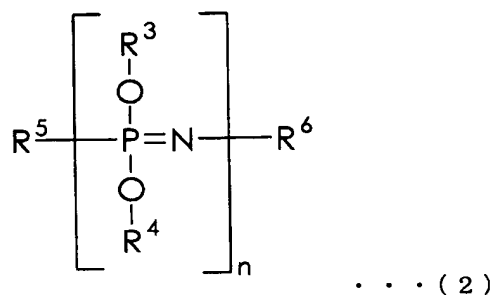


(ただし、式中mは3～30の整数を示し、R¹およびR²はフェニル基またはヒドロキシフェニル基を示し、かつ、1分子中に少なくとも1個以上のヒドロキシフェニル基を含む。)

で表される(H-11)環状フェノキシホスファゼン化合物を含むことを特徴とする請求の範囲第13項に記載の感光性樹脂組成物。

- [15] 上記(H-1)フェノキシホスファゼン化合物が、次に示す一般式(2)

[化39]

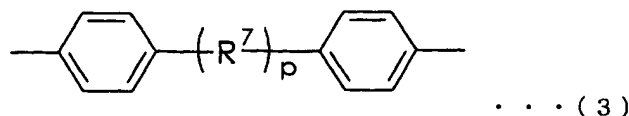


(ただし、式中 n は3～10000の整数を表し、 R^3 および R^4 はフェニル基またはヒドロキシフェニル基を示し、かつ、1分子中に少なくとも1個以上のヒドロキシフェニル基を含み、 R^5 は $-\text{N}=\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$ 、 $-\text{N}=\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH})$ 、 $-\text{N}=\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH})_2$ 、 $-\text{N}=\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH})_3$ 、 $-\text{N}=\text{P}(\text{O})\text{OC}_6\text{H}_5$ 、または $-\text{N}=\text{P}(\text{O})(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH})$ を示し、 R^6 は $-\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$ 、 $-\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH})$ 、 $-\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH})_2$ 、 $-\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH})_3$ 、 $-\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH})_4$ 、 $-\text{P}(\text{O})(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$ 、 $-\text{P}(\text{O})(\text{OC}_6\text{H}_5)(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH})$ 、または $-\text{P}(\text{O})(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH})_2$ を示す。)

で表される(H-12)鎖状フェノキシホスファゼン化合物を含むことを特徴とする請求の範囲第13項に記載の感光性樹脂組成物。

- [16] 上記(H-2)架橋フェノキシホスファゼン化合物は、*o*-フェニレン基、*m*-フェニレン基、*p*-フェニレン基または次に示す一般式(3)

[化40]



(ただし、式中 R^7 は $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{S}-$ または $-\text{O}-$ を示し、 p は0または1を示す。)

で表されるビスフェニレン基のうち少なくとも何れか一つを含むフェニレン系架橋基により、上記(H-1)フェノキシホスファゼン化合物を架橋してなることを特徴とする請求

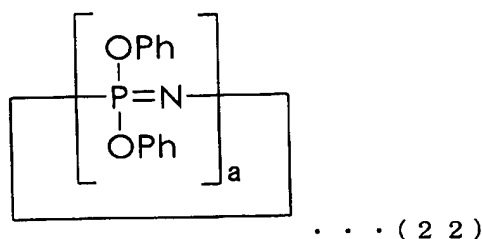
の範囲第13項ないし第15項の何れか1項に記載の感光性樹脂組成物。

- [17] 上記(H-2)架橋フェノキシホスファゼン化合物は、
上記フェノキシホスファゼン化合物として(H-11)環状フェノキシホスファゼン化合物、および／または(H-12)鎖状フェノキシホスファゼン化合物が用いられるとともに、
上記フェニレン系架橋基が、上記(H-1)フェノキシホスファゼン化合物のフェニル基およびヒドロキシフェニル基が脱離した2個の酸素原子間に介在し、かつ、当該架橋フェノキシホスファゼン化合物のフェニル基およびヒドロキシフェニル基の含有割合が、上記フェノキシホスファゼン化合物中のフェニル基およびヒドロキシフェニル基の総数を基準として50～99.9%の範囲内となっている、フェノール性水酸基を少なくとも1つ有する(H-21)フェニレン系架橋フェノキシホスファゼン化合物であることを特徴とする請求の範囲第16項に記載の感光性樹脂組成物。
- [18] 上記(G-1)可溶性ポリイミド樹脂は、アクリル基、メタクリル基、ビニル基、アリル基からなる群より選ばれる少なくとも1種以上の不飽和二重結合を有することを特徴とする請求の範囲第13項ないし第17項のいずれか1項に記載の感光性樹脂組成物。
- [19] 上記(H)ホスファゼン化合物は、上記(G)ポリイミド系樹脂および(I)(メタ)アクリル系化合物の総重量100重量部に対し、1～100重量部の範囲内で含まれることを特徴とする請求の範囲第13項ないし第18項のいずれか1項に記載の感光性樹脂組成物。
- [20] 上記請求の範囲第13項ないし第19項いずれかの1項に記載の感光性樹脂組成物を用いて形成されてなる感光性樹脂フィルム。
- [21] 現像液として、40℃、1重量%の水酸化ナトリウムを用いるとともに、現像手段としてスプレー現像機を用いた場合に、
スプレー圧0.85MPaの条件下での溶解時間が、180秒以下となっていることを特徴とする請求の範囲第20項に記載の感光性樹脂フィルム。
- [22] パターン回路用レジストフィルム、感光性カバーレイフィルム、または感光性ドライフィルムレジストとして用いられることを特徴とする請求の範囲第20項または第21項に記載の感光性樹脂フィルム。

- [23] (K)カルボキシ基及び／又は水酸基を有する可溶性ポリイミド樹脂、(L)フェノキシホスファゼン化合物、並びに(M) (メタ)アクリル系化合物を含有する感光性樹脂組成物であって、

上記(L)フェノキシホスファゼン化合物が、一般式(22)：

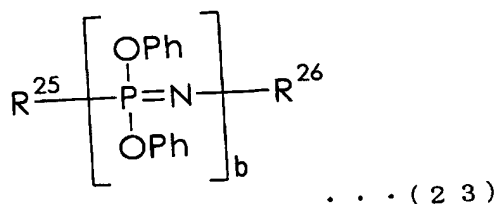
[化41]



(式中、aは3から30までの整数を示す。)で表される(L-1)環状フェノキシホスファゼン化合物、

又は一般式(23)：

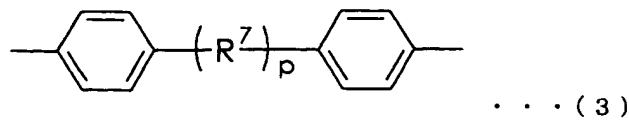
[化42]



(式中、 R^{25} は、基 $-\text{N}=\text{P}(\text{OPh})_3$ 若しくは基 $-\text{N}=\text{P}(\text{O})(\text{OPh})_2$ を示し、 R^{26} は、基 $-\text{P}(\text{OPh})_4$ 若しくは基 $-\text{P}(\text{O})(\text{OPh})_3$ を示す。bは3～10000の整数を示す。)で表される(L-2)鎖状フェノキシホスファゼン化合物のうち少なくともいずれか一方を含むフェノキシホスファゼン化合物において、

フェニル基が脱離した酸素原子間に、o-フェニレン基、m-フェニレン基、p-フェニレン基、又は下記一般式(3)：

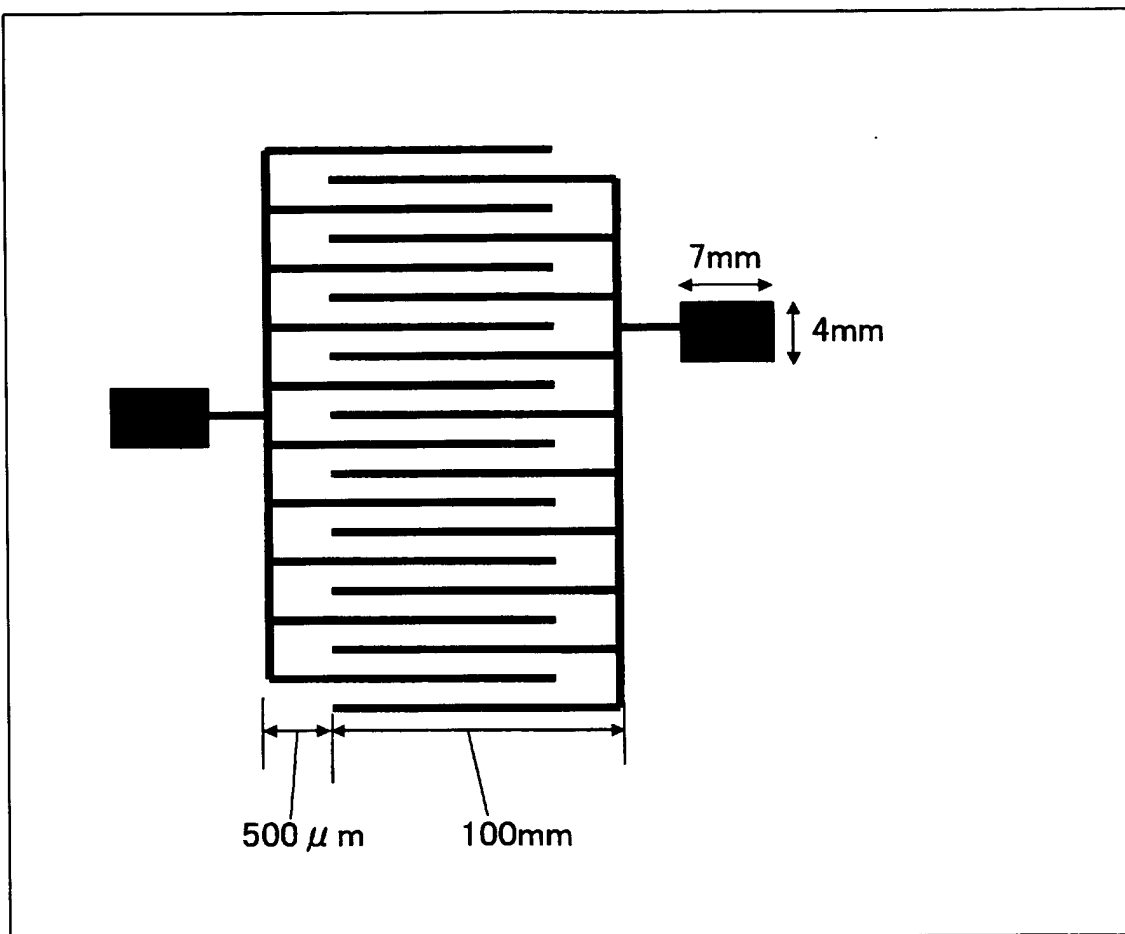
[化43]



(式中、 R^7 は、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-S-$ 若しくは $-O-$ を示す。 p は、0若しくは1を示す。)で表されるビスフェニレン基のいずれか一つを含む架橋基を介在することにより架橋された構造を有する(L-3)架橋フェノキシホスファゼン化合物を含有することを特徴とする感光性樹脂組成物。

- [24] 上記(K)成分である可溶性ポリイミド樹脂が、アクリル基、メタクリル基、ビニル基、アリル基からなる群より選ばれる少なくとも1種以上の炭素間二重結合を有することを特徴とする請求の範囲第23項に記載の感光性樹脂組成物。
- [25] 上記(L)成分が、(K)成分及び(L)成分の総量100重量部に対し、1～100重量部の範囲内であることを特徴とする請求の範囲第23項又は第24項に記載の感光性樹脂組成物。
- [26] 請求の範囲第23項ないし第25項のいずれか1項に記載の感光性樹脂組成物を用いて作製される感光性ドライフィルムレジスト。
- [27] 現像液として、40℃、1重量%の水酸化ナトリウムを用いるとともに、現像手段としてスプレー現像機を用いた場合に、スプレー圧0.85MPaの条件下での溶解時間が、180秒以下であることを特徴とする請求の範囲第26項に記載の感光性ドライフィルムレジスト。
- [28] 請求の範囲第26項又は第27項に記載の感光性ドライフィルムレジストを絶縁保護層として用いることを特徴とするプリント配線板。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/007719

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C07F9/24, 9/6581, G03F7/004, 7/037, C08G79/02, C08K5/5399, C08L79/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C07F9/24, 9/6581, G03F7/004, 7/037, C08G79/02, C08K5/5399, C08L79/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FANTIN, Giancarlo et al., Photosensitive phosphazene substrates: synthesis and characterization, Gazzetta Chimica Italiana, 1997, Vol.127, No.5, pages 287 to 292	1-12
P, X	JP 2003-302751 A (Kaneka Corp.), 24 October, 2003 (24.10.03), (Family: none)	1-12

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
28 October, 2004 (28.10.04)

Date of mailing of the international search report
16 November, 2004 (16.11.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/007719

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The claimed inventions are grouped into:

(1) claims 1-12

invention relating to a phosphazene compound having an unsaturated double bond,

(2) claims 13-22

invention relating to a composition comprising a phosphazene compound having a phenolic hydroxyl, and

(3) claims 23-28

invention relating to a composition comprising a phenoxyphosphazene
(continued to extra sheet)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.: 1 - 12

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/007719

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet (2)

compound. Among these groups there is no relationship involving common special technical features. Consequently, they cannot be recognized as being linked with each other so as to form a single general inventive concept. Therefore, the number of inventions claimed in this international application is 3.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ C07F9/24, 9/6581, G03F7/004, 7/037, C08G79/02, C08K5/5399, C08L79/08

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ C07F9/24, 9/6581, G03F7/004, 7/037, C08G79/02, C08K5/5399, C08L79/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	FANTIN, Giancarlo et al., Photosensitive phosphazene substrates: synthesis and characterization, Gazzetta Chimica Italiana, 1997, Vol.127 No.5, p.287-292	1-12
P X	JP 2003-302751 A (鐘淵化学工業株式会社) 2003. 10. 24 (ファミリーなし)	1-12

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

28. 10. 2004

国際調査報告の発送日

16.11.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

本堂裕司

4H

9049

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT17条(2)(a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求の範囲に記載された発明はそれぞれ、

①請求の範囲1～12

不飽和二重結合を有するホスファゼン化合物に関する発明

①請求の範囲13～22

フェノール性水酸基を有するホスファゼン化合物を含有する組成物に関する発明

②請求の範囲23～28

フェノキシホスファゼン化合物を含有する組成物に関する発明

の群に区分され、それぞれの群の間は共通する特別な技術的特徴を含む関係にないから、単一の一般的発明概念を形成するように連関しているものとは認められない。
したがって、請求の範囲に記載されている国際出願の発明の数は3である。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

請求の範囲1～12

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。